

博士論文

Doctoral Dissertation

有機材料を含む微小共振器の
強結合および超強結合状態における光学特性

Optical Properties of Microcavities
Containing Organic Materials
in the Strong and Ultra-strong Coupling Regime



KAGAWA
UNIVERSITY

香川大学大学院 工学研究科 材料創造工学専攻
Division of Advanced Materials Science,
Graduate School of Engineering, Kagawa University

鈴木 信

Makoto Suzuki

平成 31 年 1 月 4 日
January 4 th, 2019

目次

論文要旨/Abstract	1
第 1 章 序論	6
1.1 背景	6
1.2 研究目的と論文構成	7
参考文献	9
第 2 章 微小共振器中における光と物質の相互作用	15
2.1 はじめに	15
2.2 微小共振器中において相互作用が生じる条件と相互作用の種類	15
2.3 古典論における Hamiltonian の導出	18
2.4 量子論における Hamiltonian 演算子の導出	21
2.4.1 電磁波に対する Hamiltonian 演算子	21
2.4.2 2 準位系に対する Hamiltonian 演算子	25
2.4.3 電磁波と 2 準位系の相互作用に対する Hamiltonian 演算子	27
2.4.4 導出した Hamiltonian の物理的な意味	31
2.5 電磁波と 2 準位系の相互作用に関するモデル	33
2.6 電磁波と Bose 粒子の相互作用に関するモデル	34
2.7 真空 Rabi 振動	36
2.8 強結合におけるエネルギー固有値	40
2.9 超強結合におけるエネルギー固有値	43
2.10 まとめ	47
参考文献	48
第 3 章 微小共振器	52
3.1 はじめに	52
3.2 Fabry-Pérot 共振器	52

3.2.1	Fabry-Pérot 共振器の透過スペクトル	52
3.2.2	Fabry-Pérot 共振器中における光子の寿命	54
3.3	転送行列法による理論計算	56
3.3.1	転送行列法	56
3.3.2	媒質中における電磁波の伝搬を表す特性行列	57
3.3.3	媒質界面における電磁波の伝搬を表す特性行列	59
3.3.4	多層膜構造における特性行列と理論計算	60
3.4	1次元フォトニック結晶	63
3.4.1	フォトニック結晶	63
3.4.2	1次元フォトニック結晶の透過・反射スペクトル	65
3.4.3	1次元フォトニック結晶内部における電場分布	67
3.5	金属微小共振器	68
3.5.1	金属の光物性	68
3.5.2	金属微小共振器における透過・反射スペクトル	71
3.5.3	金属微小共振器内部における光強度	73
3.6	Fabry-Pérot 微小共振器におけるモード体積の反射鏡依存性	74
3.7	Fabry-Pérot 共振器における共振モードのチューニング	75
3.8	まとめ	78
	参考文献	80
第4章	有機色素分子 J 会合体を含む微小共振器の透過分光	83
4.1	はじめに	83
4.2	pseudoisocyanine J 会合体	84
4.2.1	会合体	84
4.2.2	cyanine 色素	87
4.2.3	PIC J 会合体の微細構造に関する先行研究	88
4.3	PIC J 会合体を分散させた gelatin 薄膜の物性評価	90
4.3.1	PIC J 会合体を分散させた gelatin 薄膜試料の作製	90
4.3.2	吸収スペクトル	90
4.3.3	薄膜試料における表面微細構造	92
4.4	PIC/gelatin を含む 1次元フォトニック結晶における線形透過スペクトル の PIC 濃度依存性	94
4.4.1	微小共振器の作製と透過スペクトルの測定方法	94
4.4.2	gelatin 薄膜を含む 1次元フォトニック結晶	95

4.4.3	PIC/ gelatin 薄膜を含む 1 次元フォトニック結晶における線形透過スペクトル測定	97
4.5	PIC J 会合体を含む 1 次元フォトニック結晶微小共振器の非線形透過分光	101
4.5.1	非線形透過スペクトルの測定	101
4.5.2	非線形透過スペクトルにおける規格化差分透過強度の測定	104
4.6	まとめ	110
	参考文献	112
第 5 章	液晶性有機半導体を含む微小共振器の透過分光	116
5.1	はじめに	116
5.2	有機半導体	117
5.2.1	有機半導体	117
5.2.2	液晶性有機半導体	119
5.2.3	perylene 系液晶性有機半導体の自己組織化に関する先行研究	120
5.2.4	側鎖に oligosiloxane を含む perylene 系液晶性有機半導体	120
5.3	Friction transfer を利用して作製した液晶性 PTCBI 誘導体薄膜を含む微小共振器	122
5.3.1	Friction transfer 法による液晶性 PTCBI 誘導体配向薄膜の作製と評価	122
5.3.2	1 次元フォトニック結晶微小共振器の作製と評価	124
5.4	融液浸透法を利用して作製した液晶性 PTCBI 誘導体薄膜を含む微小共振器	128
5.4.1	融液浸透法による液晶性 PTCBI 誘導体薄膜の作製	128
5.4.2	1 次元フォトニック結晶の作製と評価	128
5.5	まとめ	131
	参考文献	132
第 6 章	Lemke 色素を含む微小共振器の透過分光	134
6.1	はじめに	134
6.2	Lemke 色素	136
6.2.1	Lemke 色素	136
6.2.2	Lemke 色素の合成と吸収分光	137
6.3	Lemke 色素を含む金属鏡微小共振器の作製と評価	139
6.3.1	微小共振器の設計	139
6.3.2	微小共振器の作製方法	139

6.3.3	共振層の吸収分光	140
6.3.4	線形透過分光	143
6.4	超高速分光	152
6.4.1	蛍光寿命測定	152
6.4.2	過渡透過分光	154
6.5	まとめ	158
	参考文献	161
第 7 章	結論	167
	参考文献	171
付録 A	古典論におけるポラリトンと Hopfield Hamiltonian の導出	172
A.1	古典論によるポラリトン	172
A.2	Hopfield Hamiltonian の導出	175
	参考文献	178
謝辞		179

論文要旨

光の波長程度の共振器長を持つ光共振器は微小共振器と呼ばれる。微小共振器中において物質と光の相互作用は自由空間とは異なる性質を示す。例えば共振器の光子寿命よりも物質と光のエネルギー交換の速度が大きくなる領域においては強結合と呼ばれる相互作用が生じる。強結合状態においては物質と光がコヒーレントに相互作用することにより、共振器ポラリトンのような新たな量子状態が形成される。この時、微小共振器の共振モードが2つに分裂する真空 Rabi 分裂が観測される。さらに、この真空 Rabi 分裂が大きくなり物質の遷移エネルギーと同程度となった場合、超強結合と呼ばれる相互作用が観測される。超強結合状態においては強結合を扱う際には大きな意味を持たなかった反回転項や A^2 項による相互作用を無視できなくなる。これに伴って基底状態の変調や超放射相転移など、強結合状態では観測不可能な現象を観測できる可能性が理論研究によって指摘されている。

従来、強結合に関する研究は主に半導体量子井戸構造などの無機物を用いて行われてきた。一方で有機物を用いた系においても 100 meV 程度の大きな真空 Rabi 分裂の観測が 1990 年代末に報告された。さらに 2010 年台には 1 eV を超える巨大な真空 Rabi 分裂の観測が報告された。

一方でポラリトン分枝間の遷移エネルギーは真空 Rabi 分裂の大きさに対応し、強結合領域においてはテラヘルツ領域に位置することが多い。また反転対称性を持つ系においては分枝間の遷移は禁制となる。従ってポラリトン分枝間の遷移は観測が難しく、その性質はこれまで調べられてこなかった。しかし上述のような超強結合系における巨大な真空 Rabi 分裂エネルギーは、分光実験が容易な近赤外領域に対応する。加えて有機色素分子には反転対称性がないものが多く、選択則が破れている可能性がある。そこで超強結合系における巨大な真空 Rabi 分裂を利用してポラリトン分枝間遷移を観測することを目指した。

まず pseudoisocyanine 色素分子 J 会合体を含む 1 次元フォトニック結晶微小共振器 (1DPC) を作製した。J 会合体は分子が 1 次元鎖状に配列した構造であり、分子間相互作用による振動子強度が増大を期待して強結合の観測によく用いられる。作製した試料に対して線形透過分光を行ったところ、真空 Rabi 分裂エネルギーは概ね色素濃度の $1/2$ 乗に比例して増加するものの、色素濃度が高くなってくると会合体間のエネルギー移動に由来すると考えられる真空 Rabi 分裂の飽和が起こり、超強結合状態には至らないことが明らかになった。また、非線形透過特性についても調査を行い、Spectral Triplet 状態の色素濃度依存性を調べた。Spectral Triplet とは共振器ポラリトンを高強度の光で共鳴励起した際に、ポラリトンに由来する 2 つのモードの間に 3 つ目のモードが形成される現象

である。この研究により、色素濃度にかかわらず、Spectral Triplet が形成されることが明らかになった。

次に、prerylene 系液晶性有機半導体を用いた系に関して実験を行った。実験に用いた perylene 系液晶性有機半導体分子は室温で rectangular columnar 相を形成し、分子は自発的に配向・配列する。このような状態は会合体と類似しており、振動子強度の増大が期待できるのではないかと考えた。そこで、peryene 系液晶性有機半導体分子を 1DPC の共振層に挿入し、線形透過分光を行ったところ、187 meV という比較的大きな真空 Rabi 分裂エネルギーを観測し、強結合状態が実現された。さらに、friction transfer 法を用いて分子配向を制御した薄膜を 1DPC 微小共振器の共振層に挿入し、真空 Rabi 分裂エネルギーの偏光依存性を調べた。この実験では光の偏光方向を変えることで真空 Rabi 分裂エネルギーの大きさを大きく変化させることに成功した。

最後にホスト薄膜中に単分散させた Lemke 色素を金属微小共振器 (MMC) に挿入した。線形透過分光の結果、1 eV を超える真空 Rabi 分裂を観測し、真空 Rabi 分裂エネルギーと励起子遷移エネルギーの比は 40 % を超えた。透過分光により得られた分散関係は反回転項や A^2 項を含む理論計算と一致し、超強結合状態の観測に成功した。次に作製した MMC に対してポラリトン下枝に共鳴した光で励起し、真空 Rabi 分裂エネルギーに対応する光子エネルギーを持つ光で probe する 2 色 pump probe 分光を行った。この結果、ポラリトン分枝間の遷移に由来する可能性がある光誘導吸収を観測することができた。

本論文では、第 1 章で研究の背景と目的について述べる。第 2 章では微小共振器中の光と物質の相互作用を取り扱う。第 3 章で微小共振器の性質について議論する。第 4 章で pseudoisocyanine J 会合体を含む 1DPC の線形および非線形分光の結果について述べる。第 5 章では perylene 系液晶性有機半導体を含む 1DPC の線形透過分光について記述する。第 6 章では Lemke 色素を含む MMC 微小共振器の線形・非線形分光について述べる。最後に第 7 章にて総括を行う。

Abstract

A microcavity confines light in a narrow space comparable to the wavelength of the light. In microcavities, interactions between matter and light are unlike those in free space. For example, a strong coupling regime is realized when the rate of the energy exchange between the matter and light is greater than the photon lifetime of the microcavity. In the strong coupling regime, these coherent interactions give rise to new quantum states, such as cavity polaritons. In such a case, the resonant mode of the microcavity splits into two. This phenomenon is called vacuum Rabi

splitting. Furthermore, if the vacuum Rabi splitting energy becomes comparable to the transition energy of the matter, the interaction is termed an ultrastrong coupling. Unlike the strong coupling regime, the rotating-wave approximation breaks down and the square of the vector potential A of the light field (A^2 term) cannot be neglected in the ultrastrong coupling regime. Some researchers have theoretically predicted that such a difference might enable the observation of unique phenomena. For instance, the generation of an entangled photon pair from the polariton vacuum and superradiant phase transition.

In the early days, the strong coupling regime was mainly studied with the use of inorganic materials such as semiconductor quantum well structures. A large vacuum Rabi splitting of approximately 100 meV was reported at the end of the 1990s based on the use of organic materials. Moreover, a huge vacuum Rabi splitting exceeding 1 eV was observed after 2010. However, the peculiar optical properties of the ultrastrong coupling regime have not been investigated to date. For example, even the conditions required to realize ultrastrong coupling remain unclear. Therefore, there is a need to achieve ultrastrong coupling in more systems and investigate their properties.

On the other hand, the transition energies between polariton branches, which correspond to the vacuum Rabi splitting energy, are often located in the terahertz spectral region in the strong coupling region. Additionally, transitions between polariton branches are forbidden in inversion symmetric systems. Therefore, transitions between polariton branches are difficult to observe, and their properties have yet to be investigated. However, the huge vacuum Rabi splitting energies in ultrastrongly coupled systems, as described above, correspond to the near-infrared region in which spectroscopic experiments are easier to perform. In addition, many organic dye molecules do not have inversion symmetry and the selection rule might be broken. Therefore, this doctoral dissertation aims to achieve an ultrastrong coupling regime with a huge vacuum Rabi splitting and observe a transition between polariton branches.

First, we fabricated one-dimensional photonic crystal (1DPC) microcavities containing a pseudoisocyanine J aggregate. The J aggregate is a one-dimensional chain superstructure of aligned molecules. These structures are often used to observe strong coupling because it is expected that their oscillator strength becomes large owing to intermolecular interactions. We performed linear transmission spectroscopy on the prepared samples. The vacuum Rabi splitting energy increased in proportion to the square root of the dye concentration in the low concentration region; however, when the dye concentration increased, saturation of the increase of the vacuum Rabi split-

ting energy was observed. Unfortunately, the ultrastrong coupling regime was not realized in this system. In addition, we also investigated the dye concentration dependence of the spectral triplet state. The spectral triplet is the state in which the new mode appears between the polariton doublet owing to absorption saturation in the strong excitation condition. Nonlinear transmission spectroscopy revealed that the dye concentration did not greatly affect the triplet formation.

Next, we investigated the optical properties of the liquid-crystalline (LC) perylene tetracarboxylic bisimide (PTCBI) derivative. The LC PTCBI derivatives have a rectangular columnar LC phase at room temperature and the molecules spontaneously align. We considered that such a structure is similar to the aggregate, thus, their oscillator strength may be increased. We inserted LC PTCBI derivatives into the 1DPC microcavity and performed linear transmission spectroscopy. This sample showed a relatively large vacuum Rabi splitting energy of 187 meV, and strong coupling was realized. We also report on the polarization dependence of the vacuum Rabi splitting energy of a 1DPC microcavity containing a film made from aligned LC PTCBI derivatives by a friction transfer method. We successfully controlled the magnitude of vacuum Rabi splitting by changing the polarization-directions in this experiment.

Finally, Lemke dyes were dispersed homogeneously in a host polymer thin films, which were inserted into metal microcavities (MMC). The vacuum Rabi splitting above 1 eV was observed by the linear transmission spectroscopy, and the ratio of the vacuum Rabi splitting energy to excitonic transition energy exceeded 40 %. The dispersion relation determined by transmission spectroscopy agreed with the theoretical calculations, including the anti-rotating and A^2 terms, and we succeeded in observing the ultrastrong coupling regime. Next, we performed dual-color pump-probe spectroscopy on the prepared MMC. In this experiment, we excited the sample with resonant light over the lower polariton branch and probed with light having a photon energy corresponding to the vacuum Rabi splitting energy. In this experiment, we observed photo-induced absorption that might result from transitions between polariton branches.

We describe the construction of this doctoral dissertation. Chapter 1 outlines the background and purpose of the research. Chapter 2 discusses the interaction between the matter and light in microcavities. Chapter 3 deals with the nature of microcavities. Chapter 4 shows the results of linear and nonlinear spectroscopy of 1DPC microcavities containing pseudoisocyanine J aggregate. Chapter 5 describes the linear transmission spectroscopy of 1DPC microcavities containing PTCBI derivatives.

Chapter 6 demonstrates linear and nonlinear spectroscopy of MMC containing Lemke dyes. Finally, Chapter 7 summarizes this dissertation.

第 1 章

序論

1.1 背景

光の波長程度の共振器長を持つ光共振器は微小共振器と呼ばれる。微小共振器中において、光は単一モードに近い状態になり、その状態密度は大きく変調される。このため、微小共振器中に物質を挿入すると、物質と光の相互作用は自由空間とは異なる相互作用を示すようになる。この相互作用は弱結合、強結合、超強結合などの状態に分類される。弱結合状態においては Purcell 効果による自然放出の制御 [1, 2] や非線形光学効果の増強が可能であることが知られている [3–6]。強結合状態においては光の真空揺らぎと物質系がコヒーレントに相互作用し、両者が混成した新たな量子状態が形成される。この時、微小共振器の共振モードが 2 つに分裂する真空 Rabi 分裂が観測される。また、共振器内に挿入する物質が半導体や有機物である場合には、新たに形成された量子状態は共振器ポラリトンと呼ばれることもある。近年、共振器ポラリトンを用いた Bose-Einstein 凝縮の観測 [7, 8] や超低閾値レーズング [9, 10]、光パラメトリック増幅など [11]、様々な研究が盛んにおこなわれている。さらに、超強結合状態では真空 Rabi 分裂が大きくなり、物質の遷移エネルギーと同程度となる。このような領域においては強結合を扱う際には大きな意味を持たなかった反回転項と A^2 項を無視できなくなる [12–14]。これに伴って基底状態の変調 [15] や超放射相転移など [16, 17]、強結合状態では観測不可能な現象を観測できる可能性が、理論研究によって指摘されている。

従来、共振器ポラリトンに関する研究は主に無機半導体量子井戸構造を用いて行われてきた [18–20]。一方で、半導体量子井戸構造の他に、量子ドット [21–23]、無機半導体結晶 [24, 25]、有機単結晶 [26–29]、有機色素分子 [12, 30–42] など様々な系を用いて共振器ポラリトンの観測が報告されている。特に、有機物を用いる場合、Frenkel 励起子は大きな励起子束縛エネルギーと振動子強度を持ち、微小共振器中に莫大な数の分子を挿入できることから、数 10 から数 100 meV 程度の大きな真空 Rabi 分裂を実現できることが

1990 年台末から知られていた [30, 31]. さらに, 2010 年台に入ると上述のような有機物の持つアドヴァンテージを閉じ込め効果の大きな共振器構造と組み合わせることで 1 eV を超えるような巨大な真空 Rabi 分裂の観測が報告された [12, 35–43]. これにより有機物を用いると超強結合状態を室温で容易に実現できることが分かり [12, 35, 36, 38, 43], 近年注目を集めつつある. 一方で, 有機系における超強結合状態の光物性には未だ未解明な点が多い. 例えば, どのような物質を用いれば超強結合が実現できるのかという疑問さえ, 現状では十分に明らかになっていないとは言えない. 従って, 様々な物質を用いて超強結合状態を実現し, その光物性を調べるという研究は重要である. また, このような超強結合状態における非線形分光の報告は数例程度しかなく [44, 45], これまでに試されていない励起配置を用いることで未知の非線形光学特性を観測できる可能性がある. 例えばポラリトン分枝間の遷移について考えると, 強結合領域においては主にテラヘルツ領域に位置するポラリトン分枝間の遷移エネルギーは [46, 47], 有機物を用いた超強結合系においては分光実験が容易な近赤外領域に位置する. また, このような遷移は反転対称性を持つ系においては禁制となるが, 有機色素分子には反転対称性がないものが多く, 選択則が破れている可能性がある. 従って強結合領域においては観測が難しく, 調べられてこなかったポラリトン分枝間の遷移が, 超強結合系における巨大な真空 Rabi 分裂エネルギーを利用することで観測できる可能性がある.

1.2 研究目的と論文構成

上述の通り, 有機物を含む微小共振器における超強結合状態の光物性は未だ十分に調べられてはいない. そこで本研究では有機物を用いて超強結合状態を実現するとともにポラリトン分枝間遷移を観測することを目的とした.

以下に本論文の構成を記す. 第 1 章では研究の背景と目的について説明した.

第 2 章では微小共振器中の光と物質の相互作用について議論する. 微小共振器中に物質を挿入した際の光と物質の相互作用について簡単に説明した後, 強結合状態および超強結合状態に関して量子論に基づく計算を行う. これにより, 強結合状態においては Jaynes-Cummings 型の Hamiltonian 演算子 [48], 超強結合状態においては Hopfield 型の Hamiltonian 演算子 [49] を用いてエネルギー固有値を計算することが適当であることを示す.

第 3 章では実際に研究に用いた微小共振器について述べる. 本研究で用いた Fabry-Pérot 共振器についての理論を紹介した後, 転送行列法により本研究で用いた 2 種類の共振器構造に関して透過・反射スペクトル, および電場増強度分布を計算する.

第 4 章では pseudoisocyanine (PIC: 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine) J 会合体を含む 1 次元フォトニック結晶 (1D-PC) 微小共振器の線形および非線形分光の結果について述べる.

はじめに微小共振器に挿入されていない—すなわち裸の—状態における J 会合体の一般的な性質に関して議論する。そのために、PIC J 会合体の微細構造を対象とした過去の研究に関して、本研究に関係の深い内容を概説する。その後、実際に作製した PIC を分散させたポリマー薄膜に関して、ホストポリマーに対する有機色素の濃度を変化させた際の吸収スペクトルと表面微細構造の変化について議論する。さらに、色素薄膜を共振層に挿入した際の共振器ポラリトンにおける線形・非線形光学特性の色素濃度依存性について報告する [50].

第 5 章では perylene 系液晶性有機半導体 [51] を含む 1DPC の偏光分光について述べる。まず有機半導体、次に液晶性有機半導体の一般的な特徴を紹介した後に、perylene 系液晶性有機半導体に関して、その光学特性を議論する上で重要な自己組織化した際の微細構造についての先行研究を紹介する。その後、friction transfer 法を用いて作製した 1DPC 微小共振器の偏光透過分光、および融液浸透法を用いて作製した 1DPC 微小共振器の無偏光透過分光について報告する [52].

第 6 章では (3-(2-(4-(N,N-diethylamino)-phenyl)ethenyl)-5,5-dimethyl-1,2-cyclohexenylidene)-propanedinitrile (通称: Lemke) 色素 [53, 54] を含む金属鏡微小共振器の線形・非線形分光について記述する。まず、Lemke 色素の化学的性質や先行研究に触れたのちに、裸の状態の Lemke 色素の光学特性に関して議論する。その後、微小共振器の作製方法を説明し、線形透過分光の結果と考察を記す [55]。さらに作製した試料に対して超短パルスレーザーを用いた超高速分光を行い、その結果を報告する [56].

最後に第 7 章にて本論文の総括を行う。

参考文献

- [1] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*, Vol. 69, pp. 37–38, 1946.
- [2] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. Enhanced Spontaneous Emission by Quantum Boxes in a Monolithic Optical Microcavity. *Physical Review Letters*, Vol. 81, pp. 1110–1113, 1998.
- [3] Jing Yong Ye, Mitsuru Ishikawa, Yuji Yamane, Noriaki Tsurumachi, and Hiroki Nakatsuka. Enhancement of two-photon excited fluorescence using one-dimensional photonic crystals. *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 3605–3607, 1999.
- [4] Noriaki Tsurumachi, Shoichi Yamashita, Norio Muroi, Takao Fuji, Toshiaki Hattori, and Hiroki Nakatsuka. Enhancement of Nonlinear Optical Effect in One-Dimensional Photonic Crystal Structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, pp. 6302–6308, 1999.
- [5] Hideto Shirai, Eiji Kishimoto, Tatsuya Kokuhata, Hayato Miyagawa, Shyun Koshiba, Shunsuke Nakanishi, Hiroshi Itoh, Masanori Hangyo, Tae Geun Kim, and Noriaki Tsurumachi. Enhancement and suppression of terahertz emission by a Fabry-Perot cavity structure with a nonlinear optical crystal. *Appl. Opt.*, Vol. 48, pp. 6934–6939, 2009.
- [6] Hideto Shirai, Kenta Ishii, Hayato Miyagawa, Shyun Koshiba, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Efficient terahertz emission, detection, and ultra-fast switching using one-dimensional photonic crystal microcavity. *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 31, pp. 1393–1401, 2014.
- [7] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and Le Si Dang. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, Vol. 443, pp. 409–414, 2006.
- [8] K. S. Daskalakis, S. A. Maier, R. Murray, and S. Kéna-Cohen. Nonlinear interactions in an organic polariton condensate. *Nature Materials*, Vol. 13, pp. 271–278, 2014.
- [9] S. Kéna-Cohen and S. R. Forrest. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature Photonics*, Vol. 4, pp. 371–375, 2010.
- [10] Christian Schneider, Arash Rahimi-Iman, Na Young Kim, Julian Fischer, Ivan G.

- Savenko, Matthias Amthor, Matthias Lermer, Adriana Wolf, Lukas Worschech, Vladimir D. Kulakovskii, Ivan A. Shelykh, Martin Kamp, Stephan Reitzenstein, Alfred Forchel, Yoshihisa Yamamoto, and Seven Höfling. An electrically pumped polariton laser. *Nature*, Vol. 497, pp. 348–352, 2013.
- [11] M. Saba, C. Ciuti, J. Bloch, V. Thierry-Mieg, R. André, Le Si Dang, S. Kundermann, A. Mura, G. Bongiovanni, J. L. Staehli, and B. Deveaud. High-temperature ultrafast polariton parametric amplification in semiconductor microcavities. *Nature*, Vol. 414, pp. 731–735, 2001.
- [12] Salvatore Gambino, Marco Mazzeo, Armando Genco, Omar Di Stefano, Salvatore Savasta, Salvatore Patanè, Dario Ballarini, Federica Mangione, Giovanni Lerario, Daniele Sanvitto, and Giuseppe Gigli. Exploring Light-Matter Interaction Phenomena under Ultrastrong Coupling Regime. *ACS Photonics*, Vol. 1, pp. 1042–1048, 2014.
- [13] C. Ciuti, G. Bastard, and I. Carusotto. Quantum vacuum properties of the intersubband cavity polariton field. *Physical Review B*, Vol. 72, p. 115303, 2005.
- [14] Y. Todorov, A. M. Andrews, R. Colombelli, S. De Liberato, C. Ciuti, P. Klang, G. Strasser, and C. Sirtori. Ultrastrong Light-Matter Coupling Regime with Polariton Dots. *Physical Review Letters*, Vol. 105, p. 196402, 2010.
- [15] Adrian Auer and Guido Burkard. Entangled photons from the polariton vacuum in a switchable optical cavity. *Physical Review B*, Vol. 85, p. 235140, 2012.
- [16] Motoaki Bamba, Kunihiro Inomata, and Yasunobu Nakamura. Superradiant Phase Transition in a Superconducting Circuit in Thermal Equilibrium. *Physical Review Letters*, Vol. 117, p. 173601, 2016.
- [17] Clive Emary and Tobias Brandes. Chaos and the quantum phase transition in the Dicke model. *Physical Review E*, Vol. 67, p. 066203, 2003.
- [18] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the Coupled Exciton-Photon Mode Splitting in a Semiconductor Quantum Microcavity. *Physical Review Letters*, Vol. 69, pp. 3314–3317, 1992.
- [19] R. Houdré, R. P. Stanley, U. Oesterle, and M. Ilegems. Room-temperature cavity polariton in a semiconductor microcavity. *Physical Review B*, Vol. 49, pp. 16761–16764, 1994.
- [20] Masayuki Shirane, C. Ramkumar, Yu. P. Svirko, Hidekatsu Suzuura, Shin Inouye, Ryo Shimano, Takao Someya, Hiroyuki Sakaki, and Makoto Kuwata-Gonokami. Degenerate four-wave mixing measurements on an exciton-photon coupled system in a semiconductor microcavity. *Physical Review B*, Vol. 58, pp. 7978–7985, 1998.

- [21] J. P. Reithmaier, G. Sęk, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kulakovskii, T. L. Reinecke, and A. Forchel. Strong coupling in a single quantum dot-semiconductor microcavity system. *Nature*, Vol. 432, pp. 197–200, 2004.
- [22] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Eill, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe. Vacuum Rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity. *Nature*, Vol. 432, pp. 200–203, 2004.
- [23] Noel C. Giebink, Gary P. Wiederrecht, and Michael R. Wasielewski. Strong exciton-photon coupling with colloidal quantum dots in a high-Q bilayer microcavity. *Applied Physics Letters*, Vol. 98, p. 081103, 2011.
- [24] Goro Oohata, Takashi Nishioka, Daegwi Kim, Hajime Ishihara, and Masaaki Nakayama. Giant Rabi splitting in a bulk CuCl microcavity. *Phys. Rev. B*, Vol. 78, p. 233304, Dec 2008.
- [25] M. Nakayama, Y. Kanatanai, T. Kawase, and D. Kim. Exciton polaritons in a CuBr microcavity with HfO₂/SiO₂ distributed Bragg reflectors. *Physical Review B*, Vol. 85, p. 205320, 2012.
- [26] S Kéna-Cohen, M. Davanço, and S. R. Forrest. Strong Exciton-Photon Coupling in an Organic Single Crystal Microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, p. 116401, 2008.
- [27] H. Kondo, A. Takeda, T. Tomikawa, H. Kurisu, S. Yamamoto, and M. Matsuura. Cavity modes of exciton-polaritons in an organic crystal with distributed Bragg reflectors. *Journal of Luminescence*, Vol. 119 – 120, pp. 137 – 141, 2006.
- [28] H. Kondo, K. Tongu, Y. Yamamoto, S. Yamamoto, and H. Kurisu. Cavity polariton dispersion of a single-crystalline anthracene film embedded in a microcavity. *physica status solidi (c)*, Vol. 6, No. 1, pp. 284–287, 2009.
- [29] Yuta Tsuchimoto, Hikaru Nagai, Masamitsu Amano, Kazuki Bando, and Hisao Kondo. Cavity polaritons in an organic single-crystalline rubrene microcavity. *Applied Physics Letters*, Vol. 104, p. 233307, 2014.
- [30] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, and D. M. Whittaker. Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature*, Vol. 395, pp. 53–55, 1998.
- [31] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M. S. Skolnick, and S. Walker. Room Temperature Polariton Emission from Strongly Coupled Organic Semiconductor Microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 82, pp. 3316–

- 3319, 1999.
- [32] 木村昭博, 中西俊介, 伊藤寛, 鶴町徳昭. 有機色素を含む共振器型 1 次元フォトニック結晶の光学特性. *レーザー研究*, Vol. 38, pp. 279–285, 2010.
- [33] Kenta Ishii, Shunsuke Nakanishi, , and Noriaki Tsurumachi. Ultrafast transition between polariton doublet and alternating current Stark triplet in organic one-dimensional photonic crystal microcavity. *Applied Physics Letters*, Vol. 103, p. 013301, 2013.
- [34] Kenta Ishii, Makoto Suzuki, Changdong Chen, Qi Feng, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Cavity polaritons in one-dimensional photonic crystals containing dye molecule-titanate nanosheet hybrids. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, p. 02BD13, 2014.
- [35] T. Schwartz, J. A. Hutchison, C. Genet, and T. W. Ebbesen. Reversible Switching of Ultrastrong Light-Molecule Coupling. *Physical Review Letters*, Vol. 106, p. 196405, 2011.
- [36] S. Kéna-Cohen, S. A. Maier, and D. D. C. Bradley. Ultrastrongly Coupled Exciton-Polaritons in Metal-Clad Organic Semiconductor Microcavities. *Advanced Optical Materials*, Vol. 1, pp. 827–833, 2013.
- [37] S. Balci. Ultrastrong plasmon-exciton coupling in metal nanoprisms with J-aggregates. *Optics Letters*, Vol. 38, pp. 4498–4501, 2013.
- [38] F. Barachati, J. Simon, Y. A. Getmanenko, S. Barlow, S. R. Marder, and S. Kéna-Cohen. Tunable Third-Harmonic Generation from Polaritons in the Ultrastrong Coupling Regime. *ACS Photonics*, Vol. 5, pp. 119–125, 2018.
- [39] Francesco Todisco, Milena De Giorgi, Marco Esposito, Luisa De Marco, Alessandra Zizzari, Monica Bianco, Lorenzo Dominici, Dario Bellarini, Valentina Arima, Giuseppe Gigli, and Daniele Sanvitto. Ultrastrong Plasmon-Exciton Coupling by Dynamic Molecular Aggregation. *ACS Photonics*, Vol. 5, pp. 143–150, 2018.
- [40] E. Eizner, J. Brodeur, F. Barachati, A. Sridharan, and S. Kéna-Cohen. Organic Photodiodes with an Extended Responsivity Using Ultrastrong Light-Matter Coupling. *ACS Photonics*, Vol. 5, pp. 2921–2927, 2018.
- [41] H.-Y. Wang, H. Wang, Q.-D. Chen, H.-L. Xu, H.-B. Sun, F. Huang, W. Raja, A. Toma, and R. P. Zaccaria. Hybrid-State Dynamics of Dye Molecules and Surface Plasmon Polaritons under Ultrastrong Coupling Regime. *Laser & Photonics Reviews*, Vol. 12, p. 1700176, 2018.
- [42] M. Held, A. Graf, Y. Zakharko, P. Chao, L. Tropsch, M. C. Gather, and J. Zaumseil. Ultrastrong Coupling of Electrically Pumped Near-Infrared Exciton-Polaritons in

- High Mobility Polymers. *Advanced Optical Materials*, Vol. 6, p. 1700962, 2018.
- [43] Bin Liu, Prabin Rai, John Grezma, Robert J. Twieg, and Kenneth D. Singer. Coupling of exciton-polaritons in low – Q coupled microcavities beyond the rotating wave approximation. *Physical Review B*, Vol. 92, p. 155301, 2015.
- [44] Jino George, Shaojun Wang, Thibault Chervy, Antoine Canaguier-Durand, Gael Schaeffer, Jean-Marie Lehn, James A. Hutchison, Cyriaque Genet, and Thomas W. Ebbesen. Ultra-strong coupling of molecular materials: spectroscopy and dynamics. *Faraday Discussion*, Vol. 178, pp. 281–294, 2015.
- [45] James A. Hutchison, Tal Schwartz, Cyriaque Genet, Eloïse Devaux, and Thomas W. Ebbesen. Modifying Chemical Landscapes by Coupling to Vacuum Fields. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 51, pp. 1592–1596, 2012.
- [46] R. Harel, I. Brener, L.N. Pfeiffer, K.W. West, J.M. Vandenberg, S.G. Chu, and J.D. Wynn. Coherent Terahertz Radiation from Cavity Polaritons in GaAs/AlGaAs Microcavities. *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 178, pp. 365–372, 2000.
- [47] Y. Hocomoto, Y. Kadoya, and M. Yamanishi. THz electromagnetic wave radiation from coherent oscillation of exciton population in high- Q semiconductor microcavities. *Applied Physics Letters*, Vol. 74, pp. 3839–3841, 1999.
- [48] E. T. Jaynes and F. W. Cummings. Comparison of Quantum and Semiclassical Radiation Theories with Application to the Beam Measer. *Proceedings of the IEEE*, Vol. 51, pp. 89–109, 1963.
- [49] J. J. Hopfield and D. G. Thomas. Theoretical and Experimental Effects of Spatial Dispersion on the Optical Properties of Crystals. *Physical Review*, Vol. 132, pp. 563–572, 1963.
- [50] Makoto Suzuki, Tomohiro Sakata, Ryouya Takenobu, Shinobu Uemura, Hayato Miyagawa, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Dye concentration dependence of spectral triplet in one-dimensional photonic crystal with cyanine dye J-aggregate in strong coupling regime. *Applied Physics Letters*, Vol. 111, p. 163302, 2017.
- [51] Masahiro Funahashi and Akinari Sonoda. High electron mobility in a columnar phase of liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bisimide bearing oligosiloxane chains. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, pp. 25190–25197, 2012.
- [52] T. Sakata, M. Suzuki, T. Yamamoto, S. Nakanishi, M. Funahashi, and N. Tsurumachi. Observations of cavity polaritons in one-dimensional photonic crystals containing a liquid-crystalline semiconductor based on perylene bisimide units.

- Physical Review E*, Vol. 96, p. 042704, 2017.
- [53] Ralf Lemke. Solvatochromie von $80\text{ m}\mu$ in verschiedenen Alkoholen bei Arylidenisophoron-Abkömmlingen. *Chemische Berichte*, Vol. 103, pp. 1894–1899, 1970.
- [54] Ralf Lemke. Knoevenagel-Kondensationen in Dimethylformamid. *Synthesis*, pp. 359–361, 1974.
- [55] Makoto Suzuki, Kouichi Nishiyama, Nobutaka Kani, Xinpeng Yu, Keiji Uzumi, Masahiro Funahashi, Fusao Shimokawa, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Observation of ultrastrong-coupling regime in the Fabry–Pérot microcavities made of metal mirrors containing Lemke dye. *Applied Physics Letters*, Vol. 114, p. 191108, 2019.
- [56] Makoto Suzuki, Kouichi Nishiyama, Nobutaka Kani, Masahiro Funahashi, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Dual-colour pump-probe spectroscopy for the ultrastrongly coupled microcavity containing organic dye molecules to observe the transition between polariton branches. Submitted to *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019.

第 2 章

微小共振器中における光と物質の相互作用

2.1 はじめに

微小共振器を用いると任意の周波数を持つ電磁波を狭い空間に閉じ込めることができる。すなわち、微小共振器とは光子のエネルギーを量子化することができる光学素子であり、扱う電磁波の波長と同程度の大きさの共振器長を有する光共振器である。微小共振器中に物質が挿入されたとき、電磁波と物質は自由空間とは異なる相互作用を示すことが知られている。この相互作用は弱結合状態と強結合状態、そして超強結合などの状態に分類される。弱結合では Purcell 効果による自然放出の制御 [1, 2]、強結合では真空 Rabi 分裂 [3, 4]、あるいは共振器ポラリトン [5, 6] が実現される。さらに、超強結合においては強結合状態では有効であった回転波近似が破綻し、強結合状態においては無視できた A^2 項による寄与が無視できなくなることが知られている [7–9]。

本章では、微小共振器中での物質と光の相互作用について議論する。まず、微小共振器中に物質を挿入した際の実現される物質と光の相互作用について簡単に説明した後、強結合状態および超強結合状態に関して量子論に基づく計算を行う。この計算を通して 2 つの状態の性質を説明し、実験結果を解釈する際にどのようなモデルを用いた理論計算を行うべきかを示す。

2.2 微小共振器中において相互作用が生じる条件と相互作用の種類

微小共振器中に挿入された物質が光電場と相互作用する場合を考える。この時、微小共振器の外部に光源は存在しないと仮定する。さらに系に挿入された物質における基底

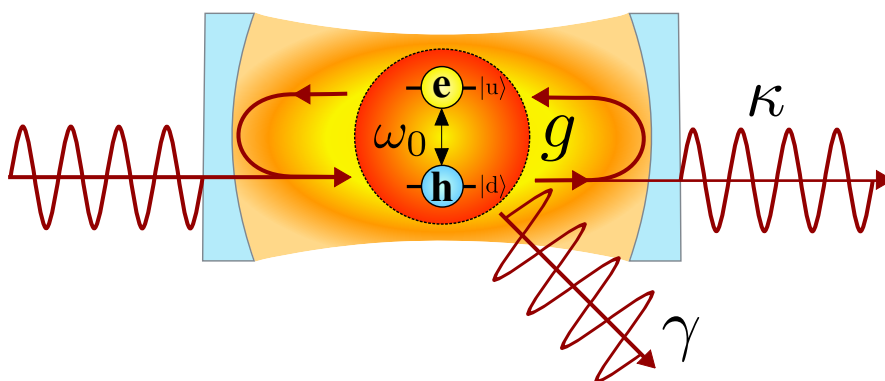


Figure 2.1 The illustration of the interaction between the electromagnetic wave and matters [10].

準位と任意の励起準位との遷移周波数が微小共振器における共振モードと一致しており、物質のエネルギー状態は 2 準位系で近似することができるとする。このような系では自由空間とは異なり任意のモードに限定された光電場と、光と同じ周波数で遷移する 2 準位系が共鳴することにより、微小共振器中に特有の相互作用を実現することができる。このような現象を研究する分野を共振器量子電磁力学 (CQED; Cavity Quantum ElectroDynamics) と呼ぶ。以上のような条件下における物質と光電場の相互作用は、共振モードの共鳴減衰速度 κ 、非共鳴減衰速度 γ 、結合定数 g 、および物質の遷移周波数 ω_0 という 4 つのパラメータにより決定される。すなわち、 $g \ll \kappa$ or γ における光と物質の相互作用は弱結合、 $g \gg \kappa$ and γ かつ $g \ll \omega_0$ における相互作用は強結合、 $g \simeq \omega_0$ における相互作用は超強結合であると言表される。さらに、 $g \geq \omega_0$ となるような領域における相互作用は深強結合と呼ばれることもある。

上述のパラメータについて説明する。共振器中での光子の減衰速度 κ は共振器を構成する鏡の反射率が 100 % でないことに由来した共振モードの減衰の速度を表す。 κ に関しては第 3.2.2 項において詳しく議論する。

非共鳴減衰速度 γ は大まかに分けて 2 つの要因によって決まる。1 つ目の要因として物質が共振器と共鳴しない—例えば Figure 2.1 に示すような—方向に光子を放出することが挙げられる。この過程に関して、非共鳴減衰速度 γ を次の式で定義することができる [10].

$$\gamma \equiv \frac{\gamma_{\parallel}}{2} \quad (2.1)$$

γ_{\parallel} は縦緩和速度と呼ばれ、次式により定義される [10].

$$\gamma_{\parallel} = A_{21} \left(1 - \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \right) \quad (2.2)$$

A_{21} は自由空間への自然放出に対する Einstein の A 係数, $\Delta\Omega$ は共振器が張る立体角である. 2 つ目の要因としては物質が無輻射緩和などによって 2 準位系で近似した状態とは異なる状態へと遷移したり, 熱的な刺激によって物質内の誘起分極のコヒーレンスが失われること挙げられる. この過程は主に物質の位相緩和時間 T_2 によって特徴づけられる. すなわち, この過程における γ は T_2 の逆数となる [10].

次に, 結合定数 g について考える. 本項冒頭で仮定した通り, 今考えている系においては電場強度を決める外部光源は存在しない. このため物質と量子化された電磁波の零点揺らぎ—これについては第 2.4.1 項において詳しく説明する—との間の相互作用を考える必要がある. この時, 結合定数を決定するのは電気双極子と真空場の相互作用である. すなわち, 結合定数 g は主に物質の 2 準位系の遷移双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}_{du}$ と 2 準位系の数 N , および共振器のモード体積 V_m によって決まり, 以下のように書ける.

$$g \equiv \sqrt{\frac{N\omega_0^2|\boldsymbol{\mu}_{du}|^2}{2\hbar\epsilon_0\omega_k V_m}} \quad (2.3)$$

ここで, \hbar , ϵ_0 , ω_k はそれぞれ換算 Planck 定数, 真空の誘電率, 共振モードの周波数である. モード体積 V_m は以下の式で定義され, 光電場が閉じ込められる体積を表す.

$$V_m = \frac{\int_V \epsilon(\mathbf{r}) |\mathcal{E}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}}{\left(\epsilon(\mathbf{r}) |\mathcal{E}(\mathbf{r})|^2\right)_{\text{MAX}}} \quad (2.4)$$

$\epsilon(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} における誘電率, $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} における光電場の振幅である. モード体積が小さいほど光閉じ込めの効果は大きくなる. 結合定数は電磁波と物質が互いのエネルギーを交換し, 相互作用する速度を表す. このため, 弱結合と強結合の条件は結合定数 g と共振器における共鳴減衰速度 κ および非共鳴減衰速度 γ の大小関係によって決定される.

相互作用の速度に対して, 共振モードや 2 準位系のコヒーレンスが失われる速度の方が速い—すなわち, $g \ll \kappa$ or γ となる—領域における相互作用は弱結合と呼ばれる [10]. 弱結合状態において実現される最もよく知られている現象は Purcell 効果である. 2 準位系において電磁波に由来する摂動を仮定して時間に依存する Schrödinger 方程式を解くことで, 以下に示す Fermi の黄金律が導かれる [10].

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M_{12}|^2 \rho(\omega) \quad (2.5)$$

M_{12} は遷移行列要素, $\rho(\omega)$ は光の状態密度 (Optical Density of State; ODOS) である. 物質の自然放出確率は Fermi の黄金律により決まる. 小さなモード体積 V_m を持つ微小共振器を用いると ODOS を制御することが可能となる. 具体的には, 共振モードと共鳴する自然放出の確率を増大させる一方, 非共鳴の自然放出の確率は減少させる. すなわ

ち、微小共振器を用いて自然放出を増強・あるいは抑制させることが可能となる。これを Purcell 効果と呼ぶ。Purcell 効果による自然放出の制御は 1946 年に Purcell により提唱され [1]、1990 年代には実験的に確かめられた [2]。さらに、Purcell 効果による ODOS の増大を利用することにより自然放出のみならず、2 光子励起発光や光整流効果などの非線形光学効果の増強も実現されている [11–14]。

一方、強結合状態においては相互作用の速度が系のコヒーレンスの減衰を上回るようになる。この条件は $g \gg \kappa$ and γ という式で表される [10]。この場合、電磁波と物質はコヒーレントに相互作用することができるようになり、系は摂動論的には取り扱うことができない振舞いを示すようになる。例えば、微小共振器の共振モードが 2 つに分裂する真空 Rabi 分裂 [5,6] や共振器ポラリトンが観測できるようになる [5,6]。強結合に関しては第 2.7 節および第 2.8 節において詳しく議論する。

初めて真空 Rabi 分裂を観測した共振器電磁力学の初期の実験が成されて以来、長い間、結合定数 g は共振器内部に挿入する物質の数 % 以下というのが一般的であった [4–6, 15, 16]。しかし、近年では結合定数が物質の遷移周波数と同程度—すなわち、 $g \simeq \omega_0$ —となるような系が報告されるようになってきた。このような領域においては回転波近似が破綻し、相互作用 Hamiltonian における A^2 項の寄与が無視できなくなるため、強結合とは異なる取り扱いが必要になる [7–9]。言い換えると、超強結合状態を適切に記述するためには反回転項と A^2 項をその相互作用 Hamiltonian に含める必要がある。これについては 2.4.4 項で詳しく述べた。このような領域においては基底状態の変調 [17] や超放射相転移 [18, 19] など、強結合では観測されなかった現象が観測される可能性がある。

そして、結合定数がさらに大きくなり物質の遷移周波数を上回る—すなわち、 $g \geq \omega_0$ となる—場合、この相互作用は深強結合と呼ばれることもある。深強結合においては反回転項および A^2 項による寄与が超強結合領域よりもさらに大きくなり、Purcell 効果の破綻など [20]、超強結合までとは質的に異なる相互作用が観測される可能性がある。

2.3 古典論における Hamiltonian の導出

本章の主要な目的は強結合および超強結合状態に対する理論計算を行い、第 4 章以降の考察に役立てることである。両者の性質について十分に理解するためには、古典論よりむしろ量子力学的に基づいた計算を行うことが必要である。一般的に、誘電関数等を仮定する古典論による計算には第 2.2 節で述べたすべての項による寄与が含まれる。このため、どのような相互作用によりどのような現象が生じるのかを計算結果から系統立てて理解することは難しい。これが本章で量子力学的な計算を取り扱う理由である。

量子力学的な計算を行うためには Schrödinger 形式や Heisenberg 形式、相互作用

形式など様々な方法がある。これらの方法で計算をするためには取り扱う系における Hamiltonian 演算子が必要となる。量子力学的な Hamiltonian 演算子を導出するためには、解析力学の手法により古典的 Hamiltonian を求め、これを量子力学的な演算子と対応付けると見通しが良い。そこで、本節では微小共振器中における物質と光の相互作用に関する古典的な Hamiltonian を求める。

古典的な Hamiltonian を求める場合、まず古典的な Lagrangian を求めると良い。古典力学において、Hamiltonian はその系における運動エネルギー、ポテンシャルエネルギー、そして粒子や場などによる相互作用エネルギーを足し合わせたものになり、Lagrangian はその系における運動エネルギーからポテンシャルエネルギーを差し引いたものになる。Lagrangian: L と Hamiltonian: H の間には以下のような関係がある。

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L \quad (2.6)$$

ここで p_i を構成する任意の一般化座標における正準運動量、 \dot{q}_i は正準速度と呼ばれ、正準座標 q_i の時間微分である。正準運動量 p_i は以下の式で定義される。

$$p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (2.7)$$

ここで正準座標 q_i は Euler-Lagrange 方程式

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (2.8)$$

を満たす。またこの時、Hamilton の運動方程式

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad (2.9)$$

$$-\frac{\partial H}{\partial q_i} = \dot{p}_i \quad (2.10)$$

が成り立つ。式 (2.8) および式 (2.9) と式 (2.10) は Newton の運動方程式と同等であり、力学的運動だけではなく電磁気学的な相互作用にも適用することができる。求めた Lagrangian や Hamiltonian の正誤を確かめるためにはこれらの式から Newton の運動方程式や Maxwell 方程式に基づいた方程式を導けることを確かめればよい。本節では、物質と光が相互作用するときの Lagrangian を求めた後に、式 (2.6) を利用して Hamiltonian を求める。

もっとも簡単な例として、電磁場中に 1 つの原子が置かれた場合を考える。原子核は十分に重く、座標原点にて静止しているとする。すなわち、電磁場と原子の相互作用が電子の運動によって生じるとして、電子による運動エネルギー T_{matter} とポテンシャルエネルギー U_{matter} を考えることにする。

質量 m を持つ粒子が運動している場合，その運動エネルギーは

$$T_{\text{matter}} = \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 \quad (2.11)$$

と求められる．ポテンシャルエネルギーに関しては，電磁波との相互作用を想定して電磁気学的な相互作用を考えればよい．電磁場中で電荷 e を持つ物質のポテンシャルエネルギーはスカラーポテンシャル ϕ およびベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いて，

$$U_{\text{field-matter}} = e(\phi - \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}) \quad (2.12)$$

と書ける．これはローレンツ力に対応したポテンシャルエネルギーである [21]．従って電磁場と相互作用する物質の Lagrangian: L_{matter} は

$$\begin{aligned} L_{\text{field-matter}} &= T_{\text{matter}} - U_{\text{field-matter}} \\ &= \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 - e(\phi - \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

と求められる．これらを正準運動量ベクトル \mathbf{p} および正準速度ベクトル $\dot{\mathbf{q}}$ を用いて記述する．ただし，これらの正準変数ベクトルはそれぞれ Descartes 座標系成分に対応した 3 つの正準変数を含む． \mathbf{r} に対して共役な正準運動量ベクトル \mathbf{p}_r は，

$$\mathbf{p} \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m \dot{\mathbf{r}} + e \cdot \mathbf{A} \quad (2.14)$$

となる．この時，正準速度ベクトル $\dot{\mathbf{q}}$ は，

$$\dot{\mathbf{q}} = \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \quad (2.15)$$

と求められる．この系における Hamiltonian は式 (2.6) および式 (2.15) を利用して以下のように求められる．

$$\begin{aligned} H_{\text{field-matter}} &= \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{q}} - L_{\text{field-matter}} \\ &= \frac{\mathbf{p}}{m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \\ &\quad - \frac{m}{2} \frac{1}{m^2} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\phi - \frac{e}{m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \cdot \mathbf{A} \\ &= \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\phi \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$= \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + e\phi - \frac{e}{2m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2m} |\mathbf{A}|^2 \quad (2.17)$$

求めた Hamiltonian は孤立した荷電粒子に対する Hamiltonian: H_{matter} および電磁場と荷電粒子の相互作用に対応した Hamiltonian: $H_{\text{interaction}}$ に分けることができ，そ

それぞれ,

$$H_{\text{matter}} = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + e\phi \quad (2.18)$$

$$H_{\text{interaction}} = -\frac{e}{2m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2m} |\mathbf{A}|^2 \quad (2.19)$$

と書ける. このように Lorentz 力による荷電粒子と電磁波の相互作用を仮定し, 正準運動量を求めることで, 孤立した荷電粒子および相互作用に対する Hamiltonian を分離することができた. このような相互作用を minimal な相互作用と呼ぶ. 全系の古典的 Hamiltonian: H は全てのエネルギーを足し合わせることで得られる. そこで式 (2.19) に電磁波に対する Hamiltonian H_{field} を加えれば,

$$H = H_{\text{field}} + H_{\text{matter}} + H_{\text{interaction}} \quad (2.20)$$

と書ける.

2.4 量子論における Hamiltonian 演算子の導出

2.4.1 電磁波に対する Hamiltonian 演算子

波動現象を調和振動子の運動と関連付けることができるということは良く知られた事実である. そこで, 1次元調和振動子について考える. 質量 m の1次元の調和振動子の Lagrangian は, 固有角周波数 ω_e を用いて,

$$L = T - U = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} m \omega_e^2 x^2 \quad (2.21)$$

と書ける. 一般化座標を $q = \sqrt{m}x$ と置いて式 (2.7) を用いると, 対応する一般化運動量 p は

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \dot{q} \quad (2.22)$$

となる. これを用いると式 (2.7) より, この系の古典的 Hamiltonian は,

$$H = p\dot{q} - L = \frac{1}{2} (p^2 + \omega_e^2 q^2) \quad (2.23)$$

と書ける. この Hamiltonian を量子化する場合, Bose 粒子に対する生成演算子 \hat{c}^\dagger および消滅演算子 \hat{c} を次のように定義して q, p を置き換えるとよい.

$$\begin{aligned} \hat{c}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_e}} (\omega_e q + ip) \\ \hat{c} &= \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_e}} (\omega_e q - ip) \end{aligned} \quad (2.24)$$

これらの式は

$$\begin{aligned} q &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_e}} (\hat{c} + \hat{c}^\dagger) \\ p &= -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_e}{2}} (\hat{c} - \hat{c}^\dagger) \end{aligned} \quad (2.25)$$

と変形できるので、式 (2.23) に代入すると、

$$\hat{H} = \hbar\omega_e \left(\hat{c}^\dagger \hat{c} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.26)$$

となり、生成消滅演算子を用いて Hamiltonian 演算子を書くことができた。この時、2つの演算子の間の交換関係は、

$$[\hat{c}, \hat{c}^\dagger] = 1 \quad (2.27)$$

となる。

次に、電磁波について考える。電磁波を量子化する場合には、Coulomb ゲージの下で電場 \mathcal{E} と磁場 \mathcal{H} に代わってベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いるのが便利である。電磁波が共振器長 L_{cav} を持つ中空共振器に閉じ込められた場合、その電磁波の持つベクトルポテンシャル \mathbf{A} は

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{k}} [\mathbf{A}_{\mathbf{k}} \exp(-i\omega_{\mathbf{k}}t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^* \exp(i\omega_{\mathbf{k}}t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (2.28)$$

と表される。ここで、 \mathbf{k} と $\omega_{\mathbf{k}}$ は電磁波の波数ベクトルと角周波数であり、 $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}$ および $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^*$ は共役な複素振幅を表す定数である。これらのとりうる値は許される波数ベクトルの成分の数だけ存在する。境界条件を考えると、波数ベクトルの各成分は以下の条件を満たす必要がある。

$$k_x = \frac{m_x}{L_{\text{cav}}} \pi, \quad k_y = \frac{m_y}{L_{\text{cav}}} \pi, \quad k_z = \frac{m_z}{L_{\text{cav}}} \pi. \quad (2.29)$$

ただし、 m_x, m_y, m_z は任意の整数である。また、角周波数は、

$$\omega_{k_x} = ck_x, \quad \omega_{k_y} = ck_y, \quad \omega_{k_z} = ck_z \quad (2.30)$$

を満たす。任意の波数ベクトル \mathbf{k} を持つ電磁波のエネルギー—すなわち古典的な Hamiltonian—は、電場の 2 乗平均 $\overline{\mathcal{E}^2}$ および磁場の 2 乗平均 $\overline{\mathcal{H}^2}$ を用いて、

$$\begin{aligned} H_{\text{field}} &= \frac{1}{2} \int_{V_m} (\epsilon_0 \overline{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^2} + \mu_0 \overline{\mathcal{H}_{\mathbf{k}}^2}) dV \\ &= \int_{V_m} (\epsilon_0 \overline{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^2}) dV \end{aligned} \quad (2.31)$$

と書ける. ϵ_0, μ_0 は真空の誘電率および透磁率である. ここで, 真空のインピーダンスと電磁場の関係

$$Z_0 = \frac{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}}{\mathcal{H}_{\mathbf{k}}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (2.32)$$

を用いた. 真空中における電場 $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}$ の関係から電場 $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ を計算すると,

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = -\dot{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}} = i\omega_{\mathbf{k}} [\mathbf{A}_{\mathbf{k}} \exp(-i\omega_{\mathbf{k}}t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^* \exp(i\omega_{\mathbf{k}}t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (2.33)$$

となり, これを用いて式 (2.31) を計算できて,

$$H_{\text{field}} = \epsilon_0 V_{\text{m}} \omega_{\mathbf{k}}^2 (\mathbf{A}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^* + \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^* \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{k}}) \quad (2.34)$$

となる. ここで境界条件から導かれる

$$\int_0^{L_{\text{cav}}} \exp(ikx) dx = 0 \quad (2.35)$$

を用いた. 次に式 (2.34) を正準座標 $q_{\mathbf{k}}$ および正準運動量 $p_{\mathbf{k}}$ で表す. これらの正準変数を $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}$ および $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}^*$ を用いて以下のように定義する.

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\mathbf{k}} &= \sqrt{\frac{1}{4\epsilon_0 V_{\text{m}} \omega_{\mathbf{k}}^2}} (\omega_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}} + ip_{\mathbf{k}}) \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \\ \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^* &= \sqrt{\frac{1}{4\epsilon_0 V_{\text{m}} \omega_{\mathbf{k}}^2}} (\omega_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}} - ip_{\mathbf{k}}) \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (2.36)$$

$\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ は偏光方向を表す単位ベクトルである. これを用いて式 (2.34) を書き換えると,

$$H_{\text{field}} = \frac{1}{2} (p_{\mathbf{k}}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}}^2) \quad (2.37)$$

となり, 式 (2.23) と同じ形式が得られる. 従って, 電磁波は調和振動子であると考えることができる.

力学的調和振動子の場合と同様に生成演算子 \hat{a}^\dagger と消滅演算子 \hat{a} を定義する. $\hat{c}^\dagger = \hat{a}^\dagger$, $\hat{c} = \hat{a}$, $\omega_{\text{e}} = \omega_{\mathbf{k}}$ のように置き換えた上で式 (2.24) を変形すると,

$$\begin{aligned} \omega_{\mathbf{k}} + ip_{\mathbf{k}} &= \sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \hat{a}^\dagger \\ \omega_{\mathbf{k}} - ip_{\mathbf{k}} &= \sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \hat{a} \end{aligned} \quad (2.38)$$

が得られる. これを式 (2.36) に代入することで,

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\mathbf{k}} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V_{\text{m}} \omega_{\mathbf{k}}}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} \\ \mathbf{A}_{\mathbf{k}}^* &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V_{\text{m}} \omega_{\mathbf{k}}}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \end{aligned} \quad (2.39)$$

と書ける．生成消滅演算子を使って量子力学的 Hamiltonian 演算子を定義すると，式 (2.26) の時と同様に，

$$\hat{H}_{\text{field}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.40)$$

となる．また，式 (2.39) を式 (2.28) に代入すれば，生成消滅演算子を用いてベクトルポテンシャル演算子 $\hat{\mathbf{A}}_{\mathbf{k}}$ を定義できて，

$$\mathbf{A} \equiv \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V_m \omega_{\mathbf{k}}}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}} \exp(-i\omega_{\mathbf{k}}t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(i\omega_{\mathbf{k}}t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2.41)$$

となる．

生成消滅演算子の時間発展について考える．量子力学の定式には Schrödinger 形式や Heisenberg 形式，相互作用形式などがあるが，どの形式を用いるかによって演算子の定義が異なる．例えば，Schrödinger 形式において系の時間発展は専ら波動関数，あるいは状態ベクトルが担うのに対して Heisenberg 形式や相互作用形式においては演算子が時間依存性を持つようになる．式 (2.41) は Schrödinger 形式における表記であり，Heisenberg 形式や相互作用形式においては，

$$\mathbf{A} \equiv \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V_m \omega_{\mathbf{k}}}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}}(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2.42)$$

と書き換えられる．この時，生成消滅演算子は，系の時間発展を担う $\exp(\pm i\omega_{\mathbf{k}}t)$ を含む形式で，

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{k}} &\equiv \hat{a}_{\mathbf{k}}(0) \exp(-i\omega_{\mathbf{k}}t) \\ \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger &\equiv \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger(0) \exp(i\omega_{\mathbf{k}}t) \end{aligned} \quad (2.43)$$

のように再定義される．ここで $\hat{a}_{\mathbf{k}}(0)$ および $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger(0)$ は $t=0$ における消滅演算子と生成演算子である．なお，定常状態を扱う場合は $t=0$ と置くので，両者の演算子は一致する．

最後に生成消滅演算子の性質について確認する．生成演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ を波数ベクトル \mathbf{k} を持つ電磁場の状態ベクトルに作用させることで，系のエネルギー状態を1つ上の状態へと遷移させることができる．これは，新たに1つの粒子を生成したことを意味する．例えば， $|n\rangle$ という n 個の光子が生成された状態に対して生成演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ を作用させると，

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.44)$$

となり，新たに1個の光子が生成される．次に消滅演算子 \hat{a} を考える．消滅演算子 $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ を $|n\rangle$ という n 個の光子が生成された状態に対して作用させると，

$$\hat{a}_{\mathbf{k}} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.45)$$

という結果を得る．さらに光子数演算子 \hat{n} について考えると，式 (2.44) 及び式 (2.45) より，

$$\hat{n}_{\mathbf{k}} |n\rangle = \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} |n\rangle = n|n\rangle \quad (2.46)$$

となり，光子数に対応する演算子であることが示せた．また，式 (2.44) 及び式 (2.45) における根号の中に n を含む係数は，光子数演算子を定義するために必要な規格化条件であることがわかる．さらに，式 (2.40) の Hamiltonian 演算子を任意の状態 $|\Phi\rangle$ に対する時間に依存しない Schrödinger 方程式，

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (2.47)$$

に適用すると，エネルギー固有値

$$E = \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.48)$$

が得られる．この式から光子数 n がゼロの状態であっても電磁場はエネルギーを持つことがわかる．これは光のゼロ点振動，あるいは真空揺らぎとして知られており，光子数ゼロの真空中における電磁場は真空場と呼ばれる．なお，光子数は古典的な電磁波の強度に対応する．

2.4.2 2 準位系に対する Hamiltonian 演算子

物質に電磁波を照射すると，物質内の電荷分布に偏りが生じる．こうして電磁場に誘起される分極は 2.3 項で扱った Lorentz 力を受ける電荷に他ならない．誘起分極は最も単純な場合には 2 準位系と考えることができる．このとき，上の準位の状態を次式で表現することにする．

$$|u\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

同様に，下の準位の状態を次式で表すこととする．

$$|d\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

従って，2 準位系の状態は，2 つの状態の確率振幅を C_u, C_d として，

$$|\Psi\rangle = C_u|u\rangle + C_d|d\rangle \quad (2.51)$$

と書ける．2 準位系の状態を記述する 2 つの状態ベクトルは完全正規直交系を成す．すなわち以下の式が成り立つ．

$$\langle j|l\rangle = \delta_{j,l} \quad (2.52)$$

$$\sum_j |j\rangle\langle j| = 1 \quad (2.53)$$

ここで, $j, l = u \text{ or } d$ である.

2準位系の Hamiltonian 演算子を考える. 式 (2.51) を用いれば, 2準位系の Hamiltonian: \hat{H}_{matter} に関して,

$$\hat{H}_{\text{matter}} = \sum_j |j\rangle\langle j| \hat{H}_{\text{matter}} \sum_l |l\rangle\langle l| \quad (2.54)$$

という恒等式を作ることができる. ここで状態 $|j\rangle$ に対応する固有エネルギー E_j と書く
と正規直交性から,

$$\langle j|\hat{H}_{\text{matter}}|l\rangle = E_j\delta_{jl} \quad (2.55)$$

が成り立つ.. これにより式 (2.54) は,

$$\hat{H}_{\text{matter}} = \sum_j E_j |j\rangle\langle j| \quad (2.56)$$

と変形できる. 従って, 2準位系の Hamiltonian 演算子は次式の通り定義できる.

$$\hat{H}_{\text{matter}} = E_u |u\rangle\langle u| + E_d |d\rangle\langle d| \quad (2.57)$$

ここで, E_u 及び E_d はそれぞれ励起準位と基底準位の固有エネルギーであり, ω_0 を 2準位系の遷移周波数とすると, $E_u - E_d = \hbar\omega_0$ である. 2準位系が完全な励起状態か基底状態にある—すなわち式 (2.51) で記述される 2準位系の状態が $C_u = 0$ または $C_d = 0$ となっている—場合を考える. 式 (2.47) に示した定常状態における Schrödinger 方程式によれば, これらの状態ベクトルに対し式 (2.57) の Hamiltonian を作用させ, 式 (2.53) を利用すると, 固有エネルギーと状態ベクトルの積が得られるはずである. 実際に計算すると,

$$\hat{H}_{\text{matter}}|d\rangle = E_u |u\rangle\langle u|u\rangle + E_d |d\rangle\langle d|u\rangle = E_u |u\rangle \quad (2.58)$$

$$\hat{H}_{\text{matter}}|d\rangle = E_u |u\rangle\langle u|d\rangle + E_d |d\rangle\langle d|d\rangle = E_d |d\rangle \quad (2.59)$$

となり, 確かに上下の準位に対応した固有エネルギーが得られる.

ここで以下の式により表される上昇演算子 $\hat{\sigma}_+$, 及び下降演算子 $\hat{\sigma}_-$ を導入する.

$$\hat{\sigma}_+ = |u\rangle\langle d| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

$$\hat{\sigma}_- = |d\rangle\langle u| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

昇降演算子と上の状態あるいは下の状態との関係は以下のようなになる。

$$\hat{\sigma}_+ |d\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |u\rangle \quad (2.62)$$

$$\hat{\sigma}_+ |u\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.63)$$

$$\hat{\sigma}_- |d\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.64)$$

$$\hat{\sigma}_- |u\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |d\rangle \quad (2.65)$$

上式より上昇演算子・下降演算子がそれぞれ準位間の励起、緩和を表す演算子であることは明らかである。また、昇降演算子を時間依存性を含む形で定義する場合には、電磁波に対する生成消滅演算子の場合と同様に、

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_- &\equiv \sigma_-(0) \exp(-i\omega_0 t) \\ \hat{\sigma}_+ &\equiv \sigma_+(0) \exp(i\omega_0 t) \end{aligned} \quad (2.66)$$

とすれば良い。ここで、 $\sigma_-(0)$ および $\sigma_+(0)$ は $t=0$ における昇降演算子である。

昇降演算子の交換関係は以下のように求められる。

$$[\hat{\sigma}_+, \hat{\sigma}_-] = \hat{\sigma}_z \quad (2.67)$$

このとき、 $\hat{\sigma}_z$ は Pauli 行列の一つで、

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

で与えられる。さらに計算を簡略化するため、 $(E_u - E_d)/2 = 0$ としてエネルギー原点を定義し、式 (2.52) を利用すると、式 (2.57) は、

$$\hat{H}_{\text{matter}} = \frac{\hbar\omega_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar\omega_0}{2} \hat{\sigma}_z \quad (2.69)$$

と変形することができる。

2.4.3 電磁波と 2 準位系の相互作用に対する Hamiltonian 演算子

式 (2.19) で表される相互作用 Hamiltonian について考える。まず、相互作用 Hamiltonian を次のように 2 つの部分に分け、それぞれ考えていくことにする。

$$H_{\text{ED}} = -\frac{e}{2m} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) \quad (2.70)$$

$$H_{A^2} = \frac{e^2}{2m} |\mathbf{A}|^2 \quad (2.71)$$

H_{ED} について考える. この Hamiltonian を量子力学的に表すには古典的な運動量 \mathbf{p} とベクトルポテンシャル \mathbf{A} を量子力学的演算子で置き換える必要がある. ベクトルポテンシャルに対応する量子力学的な演算子は式 (2.42) により既に定義されている. 微小共振器中での相互作用を考える場合には単一モードだけを考えればよい. このため式 (2.42) における任意の波数ベクトルを持つ成分だけを抜き出すと,

$$\hat{\mathbf{A}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V_m \omega_{\mathbf{k}}}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2.72)$$

と書ける. ただし, 簡単のため物質と相互作用する偏光成分のみが存在すると考えて, 単位ベクトル $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ を除いてある. また, 運動量演算子は,

$$\hat{\mathbf{p}} \equiv -i\hbar\nabla \quad (2.73)$$

と定義される. この時, $\hat{\mathbf{p}}$ と $\hat{\mathbf{A}}$ の間の交換関係は \mathbf{r} についての任意の関数 $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ を用いて,

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{A}}] \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}) &= -i\hbar \left[\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{A}} \cdot \nabla \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}) \right] \\ &= -i\hbar \left[\mathbf{f}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \nabla \mathbf{f}(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{A}} \cdot \nabla \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}) \right] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.74)$$

と計算できる. この時, クーロンゲージの条件 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ を用いた. 従って, この条件の下では $\hat{\mathbf{p}}$ と $\hat{\mathbf{A}}$ は可換であり, 式 (2.70) は,

$$H_{\text{ED}} = -\frac{e}{m} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} = -\frac{e}{m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (2.75)$$

として良い. また, 式 (2.72) より, $\hat{\mathbf{A}}$ は \mathbf{r} の関数である. 式 (2.72) における指数関数部分は,

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad (2.76)$$

のように Maclaurin 展開できる. 一般に原子 (~ 0.1 nm) や分子 (~ 1 nm) のサイズは, それらが相互作用する電磁波の波長 ($\lambda \sim 100$ nm) に比べ非常に小さい. 例えば原子の場合を考えて, 原子核の位置 \mathbf{r}_0 を座標原点にとり, 電磁波による電子位置の変位ベクトルを $\Delta\mathbf{r}_0$ で表すと, $|\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{r}_0| \approx 2\pi|\Delta\mathbf{r}_0|/\lambda \sim 10^{-3}$ となり, 第2項以下を無視することができる. このため, 1つの粒子が感じる電磁波は粒子のどの位置であってもほぼ一定であるとみなし, $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \approx \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_0, t)$ と近似できる. このような近似は長波長近似と呼ばれる.

式 (2.75) に対して2準位系の状態ベクトルを作用させることで, ベクトルポテンシャルの演算子 $\hat{\mathbf{A}}$ とは無関係に運動量演算子 $\hat{\mathbf{p}}$ を物質の遷移に関する量で書き換えることが

できるようになる。まず $\hat{\mathbf{p}}$ は、

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{p}} &= \sum_j |j\rangle \langle j| \hat{\mathbf{p}} \sum_l |l\rangle \langle l| \\
&= \sum_{j,l} \langle j| \hat{\mathbf{p}} |l\rangle |j\rangle \langle l| \\
&= m \sum_{j,l} \left\langle j \left| \frac{\partial \hat{\mathbf{r}}}{\partial t} \right| l \right\rangle |j\rangle \langle l| \\
&= i \frac{m}{\hbar} \sum_{j,l} \left\langle j \left| \left[\hat{H}_{\text{matter}}, \hat{\mathbf{r}} \right] \right| l \right\rangle |j\rangle \langle l| \\
&= i \frac{m}{\hbar} \sum_{j,l} \left[\left(\langle j| \hat{H}_{\text{matter}} \hat{\mathbf{r}} |l\rangle \right) - \left(\langle j| \hat{\mathbf{r}} \left(\hat{H}_{\text{matter}} |l\rangle \right) \right) \right] |j\rangle \langle l| \\
&= im \sum_{j,l} (\omega_j - \omega_l) \langle j| \hat{\mathbf{r}} |l\rangle |j\rangle \langle l| \tag{2.77}
\end{aligned}$$

と変形できる。ただし、 $j, l = u \text{ or } d$ である。この時、式 (2.53), 式 (2.59) および時間に依存する演算子 $\hat{O}(t)$ を含む相互作用描像における運動方程式、

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}(t) = \left[\hat{H}_{\text{matter}}, \hat{O} \right] \tag{2.78}$$

を用いた。式 (2.77) に加え、式 (2.60), 式 (2.61), および遷移双極子モーメントの定義、

$$\boldsymbol{\mu}_{jl} = e \langle j| \hat{\mathbf{r}} |l\rangle \tag{2.79}$$

を用いると式 (2.75) は、

$$\hat{H}_{\text{ED}} = i\omega_0 \hat{\mathbf{A}} (\boldsymbol{\mu}_{\text{du}} \hat{\sigma}_- - \boldsymbol{\mu}_{\text{ud}} \hat{\sigma}_+) \tag{2.80}$$

となる。この項は明らかに電気双極子と電磁場の相互作用に対応している。ここで $\boldsymbol{\mu}_{\text{du}} = \boldsymbol{\mu}_{\text{ud}}$ とすれば、

$$\hat{H}_{\text{ED}} = i\hbar g_0 \left[\hat{a}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) \right] (\hat{\sigma}_- - \hat{\sigma}_+) \tag{2.81}$$

となる。ただし、

$$g_0 \equiv \sqrt{\frac{\omega_0^2 |\boldsymbol{\mu}_{\text{du}}|^2}{2\hbar\epsilon_0 V_{\text{m}} \omega_{\mathbf{k}}}} \tag{2.82}$$

である。 g_0 は単一粒子と光の相互作用の大きさを示す結合定数で周波数の次元を持つ。

次に、式 (2.71) の H_{A^2} について考える。1 原子, あるいは 1 分子当たり Z 個の電子が遷移に関与する場合の Thomas-Reiche-Kuhn 総和則

$$\frac{2m}{\hbar} \sum_l (\omega_l - \omega_j) |\langle j| \hat{\mathbf{r}} |l\rangle|^2 = \sum_j f_{jl} = Z \tag{2.83}$$

を利用する [22]. ここで, f_{jl} は状態 $|j\rangle$ から $|l\rangle$ へと遷移する際の振動子強度を表し, 上式は状態 $|j\rangle$ から他の状態への全ての遷移に対する振動子強度を合計すると Z —すなわち遷移にかかわる電子の数—になるということを表す. 従って, 現在想定している 1 電子系では $Z = 1$ として $j = d, l = u$ または $j = u, l = d$ のどちらかのみを考えればよい. 以上を踏まえて式 (2.83) を式 (2.71) の両辺に掛けると,

$$\begin{aligned}\hat{H}_{A^2} &= \frac{2m\omega_0}{\hbar} \frac{e^2}{2m} |\langle j|\hat{\mathbf{r}}|l\rangle|^2 |\hat{\mathbf{A}}|^2 \\ &= \frac{e^2\omega_0}{\hbar} |\langle j|\hat{\mathbf{r}}|l\rangle|^2 |\hat{\mathbf{A}}|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar\omega_0} \omega_0^2 |\boldsymbol{\mu}_{du}|^2 |\hat{\mathbf{A}}|^2 \\ &= \hbar \frac{g_0^2}{\omega_0} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) \right]^2\end{aligned}\quad (2.84)$$

となる.

これまで, 単一モードの電磁波が 1 つの 2 準位系と相互作用することを考えて議論を進めてきたが, 式 (2.90) は容易に N 個の 2 準位系がある場合に拡張できることが知られている. 一般に, 原子や分子の吸収係数は以下のように書ける [22].

$$\int_0^\infty \alpha d\omega = \frac{\pi N Z e^2}{2\epsilon m c V} \quad (2.85)$$

ここで V は考えている空間の体積である. この式は古典的な表式における Thomas-Reiche-Kuhn の総和則であり, Kramers-Kronig の関係式から導かれる. この式中にある変数は電子密度を表す ZN/V のみであるが, この Z に式 (2.83) で示した量子論における Thomas-Reiche-Kuhn の総和則の表式を代入すると,

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \alpha d\omega &= \frac{\pi N e^2}{2\epsilon m c V} \frac{2m}{\hbar} \sum_l |\langle j|\hat{\mathbf{r}}|l\rangle|^2 \\ &= \frac{\pi N}{\hbar \epsilon c V} \sum_l |\boldsymbol{\mu}_{jl}|^2\end{aligned}\quad (2.86)$$

となる. さらに, 物質が 2 準位系で, $\boldsymbol{\mu}_{du} = \boldsymbol{\mu}_{ud}$ あれば, この式は

$$\int_0^\infty \alpha d\omega = \frac{2\pi N}{\hbar \epsilon c V} |\boldsymbol{\mu}_{du}|^2 \quad (2.87)$$

と変形できる. この式から, N 個の 2 準位系が集まったものを 1 つの 2 準位系として扱い, 「巨視的な遷移双極子モーメント」を定義するとすれば, その表式として $\sqrt{N}\boldsymbol{\mu}_{jl}$ が適当であることがわかる. 従って N 個の 2 準位系が存在する場合の結合定数 g は 1 個

の 2 準位系に対する結合定数 g_0 を用いて,

$$g \equiv \sqrt{N}g_0 = \sqrt{\frac{N\omega_0^2|\boldsymbol{\mu}_{du}|^2}{2\hbar\epsilon_0\omega_{\mathbf{k}}V_m}} \quad (2.88)$$

となる. こうして式 (2.3) を求めることができた. 式 (2.81) および式 (2.84) における g_0 を g で置き換えることにより, 電磁波と多数の原子や分子の間の相互作用を記述することができる.

2.4.4 導出した Hamiltonian の物理的な意味

前項までの議論をまとめると, 単モードの電磁波と N 個の 2 準位系が相互作用する場合の Hamiltonian 演算子は式 (2.40), 式 (2.69), 式 (2.81), 式 (2.84), および式 (2.88) より, 以下のように書ける.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{\text{field}} + \hat{H}_{\text{matter}} + \hat{H}_{\text{ED}} + \hat{H}_{A^2} \\ &= \hbar\omega_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma}_z \\ &\quad + i\hbar g \left[\hat{a}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) \right] \cdot (\hat{\sigma}_- - \hat{\sigma}_+) \\ &\quad + \hbar \frac{g^2}{\omega_0} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) \right]^2 \end{aligned} \quad (2.89)$$

ただし, 電磁波に対する Hamiltonian 演算子におけるゼロ点エネルギーを無視し, エネルギー原点が光子ゼロ個の状態に一致するようにした. 簡単のため, 2 準位系の位置 \mathbf{r}_0 を座標原点にとると,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hbar\omega_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma}_z \\ &\quad + i\hbar g \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{\sigma}_- - \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{\sigma}_+ \right) + i\hbar g \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{\sigma}_- - \hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{\sigma}_+ \right) \\ &\quad + \hbar \frac{g^2}{\omega_0} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}} + \hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}} + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \right) \\ &= \hat{H}_{\text{field}} + \hat{H}_{\text{matter}} + \hat{H}_{\text{R}} + \hat{H}_{\text{AR}} + \hat{H}_{A^2} \end{aligned} \quad (2.90)$$

と書ける. ここで,

$$\hat{H}_{\text{R}} = i\hbar g \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{\sigma}_- - \hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{\sigma}_+ \right) \quad (2.91)$$

$$\hat{H}_{\text{AR}} = i\hbar g \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{\sigma}_- - \hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{\sigma}_+ \right) \quad (2.92)$$

である. これは電磁波と物質の相互作用を記述するための最も基本的な Hamiltonian 演算子である.

この Hamiltonian の各項の意味を確認する.

- $\hat{H}_{\text{field}}, \hat{H}_{\text{matter}}$: 摂動がない場合の **Hamiltonian**
 $\hat{H}_{\text{field}}, \hat{H}_{\text{matter}}$ はそれぞれ相互作用が存在しない場合の電磁場, および 2 準位系の Hamiltonian 演算子である.
- \hat{H}_{R} : 回転項
 この項は電磁場と電気双極子の相互作用に由来し, \hat{H}_{R} は回転項と呼ばれる. $\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{\sigma}_{-}$ は分極が脱励起して光子が放出される過程, $\hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{\sigma}_{+}$ は分極が光子を吸収することで励起される過程を表すと説明されることが多い.
- \hat{H}_{AR} : 反回転項
 この項も回転項と同様に電磁場と電気双極子の相互作用に由来し, 反回転項と呼ばれる. この項は式 (2.91) に対する説明と同じように考えるならば, 分極が脱励起し光子を吸収する過程と分極が励起されて光子が放出される過程を表すことになり, 直観的にはエネルギー保存則に反するように感じる. しかし, 反回転項が存在する以上, この項による相互作用が起こる確率はゼロではない. この直観に反する事実は, 反回転項はエネルギーが終状態においては保存されるが, 中間状態では保存されないような高次の放射過程に寄与するという事で説明できる [23]. ところで, 生成消滅演算子および昇降演算子の時間依存性を露わに書くと, 式 (2.43) および式 (2.66) より,

$$\begin{aligned}
 \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{\sigma}_{-} &= \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger}(0) \hat{\sigma}_{-}(0) \exp [i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_0) t] \\
 \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{\sigma}_{+} &= \hat{a}_{\mathbf{k}}(0) \hat{\sigma}_{+}(0) \exp [-i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_0) t] \\
 \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{\sigma}_{-} &= \hat{a}_{\mathbf{k}}(0) \hat{\sigma}_{-}(0) \exp [-i(\omega_{\mathbf{k}} + \omega_0) t] \\
 \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{\sigma}_{+} &= \hat{a}_{\mathbf{k}}(0) \hat{\sigma}_{+}(0) \exp [i(\omega_{\mathbf{k}} + \omega_0) t]
 \end{aligned} \tag{2.93}$$

となる. 式 (2.93) から, 式 (2.91) の回転項は $(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_0)$ という小さな角周波数で振動する項で構成される一方, 反回転項は $(\omega_{\mathbf{k}} + \omega_0)$ という大きな角周波数で振動する項で構成される. 後に第 2.7 項で述べるように, このような高周波の振動が系のダイナミクスの時間スケールに比べて十分に短い時間スケールで起こる場合, この振動成分を無視することができる. すなわち, ポラリトン状態における相互作用の時間スケールは結合定数 g の逆数により決まるため, g が ω_0 および $\omega_{\mathbf{k}}$ に比べて小さい場合には反回転項の寄与は無視しても構わないことになる. このような近似は回転波近似と呼ばれる.

- \hat{H}_{A^2} : A^2 項
 この項はベクトルポテンシャルの 2 乗に由来することから A^2 項と呼ばれる. この項は 2 光子過程による光散乱に由来したエネルギー損失を表す項で, 系の分散特性に影響を及ぼすが [24], g^2/ω_0 を係数に持つため, 結合定数 g が物質の分極の周波数 ω_0 に対して小さい場合, 無視することができる.

以上の記述から反回転項および A^2 項を無視することができる条件は $g \ll \omega_0$ and ω_k である。言い換えれば、 $g \simeq \omega_0$ and ω_k となるような領域ではこれらの項は相互作用に大きな影響を与えるようになる。通常電磁波モードと物質の遷移の結合は両者の遷移周波数が非常に近い領域でのみ起こる。そこで $\omega_k \simeq \omega_0$ であると考え、上の条件は $g \simeq \omega_0$ —すなわち結合定数が物質による遷移周波数と「同程度」となる—と簡略化できる。そのため、 $g \ll \omega_0$ となる領域を強結合、 $g \simeq \omega_0$ となる領域を超強結合領域というように、両者を区別して取り扱う研究が増えつつある。この「同程度」となる大きさをどう定義するのか、という問題に関してはいくつかの流儀がある [8, 25]。この中でも最も明確な定義としては結合定数が物質の遷移周波数の 10 % 以上となる—すなわち $g\omega_0 \geq 0.1$ —を強結合と超強結合の境界とするものであり [7, 25–27]、本論文でもこの定義を採用している。

2.5 電磁波と 2 準位系の相互作用に関するモデル

電磁波と物質の相互作用に関するモデルは多くの研究者らによって長い時間をかけて考察され、その性質を説明するために様々なモデルが考えられてきた。本節では第 2.4 節における結果を踏まえながらその中でも代表的ないくつかのモデルを紹介する。

過去に発表されてきたモデルをいくつかのグループに分類する場合、その基準は大きく分けて 2 つある [28]。すなわち、対象とする 2 準位系の数と近似の有無である。

まず、2 準位系の数に関して、式 (2.90) は基本的には単一の 2 準位系を対象として構築されたものである。式 (2.88) における置き換えで結合定数に 2 準位系の数を表す N を組み込んだが、その他の部分は依然として単一の 2 準位系を対象として構築されたもののままである。光子数が少ない状態を考える場合、このことが問題になることはほとんどないが、光子数が多い状態に関して議論する場合には問題になる可能性がある [29, 30]。

次に近似の有無に関して、前節までの議論により、共振器中の電磁波と 2 準位系の相互作用を取り扱う Hamiltonian 演算子の中の反回転項および A^2 項に関しては、 $g \ll \omega_0$ の領域で無視することができる述べた。このような近似が行われるようになった理由は 2 つある。1 つ目は結合定数 g を大きくすることが難しく $g \simeq \omega_0$ となるような状況を作り出すことが困難であったことである。長い間、多くの物質系において結合定数 g は物質の遷移周波数 ω_0 の数 % というのが一般的であったということは前述した通りである。2 つ目の理由は、近似なしの Hamiltonian を解析的に解くことにはしばしば困難が伴い、Hamiltonian 演算子から導き出される相互作用を読み解くのが難しかったというものである。

1 つの 2 準位系を対象とした代表的なモデルは量子 Rabi モデル [31] と Jaynes-Cummings モデルである [32]。量子 Rabi モデルでは式 (2.90) から A^2 項を、Jaynes-

Cummings モデルでは A^2 項に加えて反回転項を取り除いた Hamiltonian 演算子を用いる。この内, Jaynes-Cummings モデルを用いる場合には容易に解析解を得ることができ, 強結合領域において線形光学領域のポラリトンの分散関係を考える場合には適切な値を与える。このため, 本研究における強結合領域における解析には式 (2.88) における置き換えにより, 多分子の場合に拡張した Jaynes-Cummings モデルを採用した。また, この後第 2.7 節で行う真空 Rabi 振動に関する議論では, 反回転項の有無による系の時間発展の変化を定性的に議論するために, 扱いが容易な Jaynes-Cummings モデルおよび量子 Rabi モデルを用いた。

多数の 2 準位系を含む系に対するモデルとしては Dicke モデル [33] や Hopfield モデル [34] が挙げられる。後者に関しては第 2.6 項で取り扱うことにして, ここでは Dicke モデルについて述べる。Dicke モデルにおいて物質は 2 準位系が多数集まった集団として扱われる。その集団に対する演算子を以下のように定義することができる。

$$\begin{aligned}\hat{J}_z &= \sum_{j=1}^N \hat{\sigma}_{z,j} \\ \hat{J}_+ &= \sum_{j=1}^N \hat{\sigma}_{+,j} \\ \hat{J}_- &= \sum_{j=1}^N \hat{\sigma}_{-,j}\end{aligned}\tag{2.94}$$

これらを用いて表した Dicke モデルにおける典型的な Hamiltonian は,

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{field}} + \frac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{J}_z + i\hbar\frac{g}{\sqrt{N}}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}}\right)\left(\hat{J}_- - \hat{J}_+\right)\tag{2.95}$$

と書くことができる [29, 33]。このモデルは遷移周波数 ω_0 , 結合定数 $g_0 = g/\sqrt{N}$ を持つ 2 準位系を N 個足し合わせて作られる。この場合, 系全体としての結合定数は g となる。言い換えると, 2 準位系 1 つ当たりの結合定数は g_0 , 2 準位系集団全体の結合定数は g となる。また, 式 (2.94) において, $N = 1$ とすれば, 式 (2.95) は Rabi モデルにおいて式 (2.88) の置き換えを行った場合と一致する。このモデルは超強結合状態における超放射相転移の研究でしばしば用いられる [19, 33]。なお, Dicke Hamiltonian は A^2 項を含まない。

2.6 電磁波と Bose 粒子の相互作用に関するモデル

Hopfield モデルは物質を Bose 粒子による場として扱い, 物質の励起に対する生成消滅演算子を導入したモデルである。すなわち, 物質内の誘電分極による場が形成されて

いて、その場に対して生成演算子を作用させるたびに分極が 1 つずつ生成されるというイメージを持てばよい。Hopfield の Hamiltonian は結晶中における励起子ポラリトンを説明するために電磁波と分極波による相互作用の表式として導出された [34]。ここでは第 2.5 項での結果を利用しつつ、Hopfield Hamiltonian と同等な Hamiltonian を導くことにする。

まず、励起子に対する生成演算子 \hat{b}^\dagger 、および消滅演算子 \hat{b} を導入する。これらの演算子と式 (2.94) で示した 2 準位系の集団に対する演算子との間には以下のような変換が成り立つ [29, 35]。

$$\hat{J}_z = \hat{b}^\dagger \hat{b} - \frac{N}{2} \quad (2.96)$$

$$\hat{J}_- = \sqrt{N} \sqrt{1 - \frac{\hat{b}^\dagger \hat{b}}{N}} \hat{b} \quad (2.97)$$

$$\hat{J}_+ = \hat{b}^\dagger \sqrt{N} \sqrt{1 - \frac{\hat{b}^\dagger \hat{b}}{N}} \quad (2.98)$$

これは Holstein-Primakoff 変換と呼ばれ、磁性体のスピン波に関する議論でよく用いられる。式 (2.96) は励起されている 2 準位系の数と Bose 粒子の場から生じる粒子の数が対応することを示している。ただし、第 2.4.2 項で示したように \hat{J}_z に含まれる $\hat{\sigma}_z$ はエネルギー原点を上準位とした準位の中間に置くことで定義された。従って、2 準位系の集団の持つ全エネルギーは、全ての 2 準位系が基底状態にある—すなわち Bose 粒子の場における真空を意味する—場合、 $-N\hbar\omega_0/2$ となり、全ての 2 準位系が励起状態にある場合には $N\hbar\omega_0/2$ となる。 $-N/2$ はこれを満足するために必要な項であり、式 (2.97) および式 (2.98) における係数も同じ仮定の下に計算される。Holstein-Primakoff 変換が特に威力を発揮するのは生成されている Bose 粒子が 2 準位系の総数 N に比べ非常に少ない—例えばランプによる測定を行っている—場合で、このとき数演算子を N 割った $\hat{b}^\dagger \hat{b}/N$ はゼロとみなすことができる。これにより、式 (2.97) および式 (2.98) は以下のように近似できる。

$$\begin{aligned} \hat{J}_- &\simeq \sqrt{N} \hat{b} \\ \hat{J}_+ &\simeq \hat{b}^\dagger \sqrt{N} \end{aligned} \quad (2.99)$$

この式に基づいて式 (2.95) に示した Dicke モデルを Bose 粒子の生成消滅演算子を用いて表し [36]、 A^2 項を加えることで以下の Hamiltonian 演算子を得る。

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hbar\omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_0 \hat{b}^\dagger \hat{b} \\ &+ i\hbar g \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b} - \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}^\dagger \right) + i\hbar g \left(\hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b} - \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}^\dagger \right) \\ &+ \hbar \frac{g^2}{\omega_0} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} + \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} \right) \end{aligned} \quad (2.100)$$

ただし、2 準位系のエネルギー原点を 2 つの準位の間から下の準位に戻すために、物質に対する Hamiltonian の係数 $1/2$ と定数 $N/2$ を取り除いた。これは Bose 粒子の波数が 1 通りしかないと考えた場合の Hopfield Hamiltonian に相当する。この Hamiltonian を用いると、反回転項や A^2 項を含んだ状態で、系の第一励起状態の間のエネルギー固有値を解析的に計算することができる。言い換えると、誘電分極と真空場が相互作用している系において、線形光学領域における分散関係を厳密解として得ることができる。このため、近年、この Hamiltonian は反回転項や A^2 項を考慮する必要がある超強結合状態に関する研究で用いられることが多くなってきている。本論文における超強結合に関する研究でも、式 (2.100) を用いて解析を行った。なお、式 (2.100) を導くには、本節で用いた Dicke の Hamiltonian に対して Holstein-Primakoff 変換を行う方法の他に、2 準位系による表式を経ずに分極波を Bose 粒子に対する演算子で展開する方法がある。Hopfield 自身は後者の方法で Hamiltonian を導出しており、むしろそちらの方法が一般的かつ本質的である。これは Maxwell 方程式と分極の式を連立して導かれるポラリトンに対する古典的な表式を量子化して解くことを意味する。Hopfield の用いた方法に関しては付録 A で紹介した [34, 37]。

2.7 真空 Rabi 振動

本節では共振器中で電磁場と物質における相互作用の時間発展を考える。このような系の時間発展に関して定性的な理解を得ることがこの節の目的である。このような相互作用を表す Hamiltonian 演算子は第 2.5 節および第 2.6 節でいくつか紹介したが、飽くまで定性的な理解を得るだけであれば取り扱いが比較的易しい単一モードの電磁波と単一の 2 準位系に対する計算を行えば十分である。そこで本節では Jaynes-Cummings モデルおよび量子 Rabi モデルにおける時間発展の理論計算を行った。

この Hamiltonian を用いて、2 準位系のダイナミクスを検証する。式 (2.90) の中で 2 準位系の吸収放出に影響を与える項は回転項と反回転項に対応する

$$\hat{H}_{\text{int}} = i\hbar g [\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_- - \hat{a} \hat{\sigma}_+ + \hat{a} \hat{\sigma}_- - \hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_+] \quad (2.101)$$

の部分である。なお、前に述べたように A^2 項は系の分散特性のみに影響を及ぼし、2 準位系による光子の放出と吸収には影響しない。

強結合の場合に関して考える。第 2.4.4 項において述べたように、強結合の場合には回転波近似を適用して、

$$\hat{H}_{\text{R}} = i\hbar g [\hat{a}^\dagger \hat{\sigma}_- - \hat{a} \hat{\sigma}_+] \quad (2.102)$$

を相互作用形式における Hamiltonian として、時間に依存する Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (2.103)$$

に適用し，2 準位系の時間発展を求めることにする．この時，系の固有状態は，

$$|\Psi\rangle = C_{n,u}(t) |n, u\rangle + C_{n+1,d}(t) |n+1, d\rangle \quad (2.104)$$

と書けると仮定する．ここで， $|n, u\rangle$ および $|n+1, d\rangle$ はそれぞれ光子が n 個存在し 2 準位系が励起状態にある状態と，光子が $n+1$ 個存在し 2 準位系が基底状態にある状態を表し， $C_{n,u}(t)$ ， $C_{n+1,d}(t)$ はそれぞれの状態の確率振幅を表す．すなわち，系の状態が $|n, u\rangle$ および $|n+1, d\rangle$ の重ね合わせで表されると仮定したことになる．なお， $|n, u\rangle$ および $|n+1, d\rangle$ は電磁波の状態と 2 準位系の状態のテンソル積であり，それぞれ

$$|n, u\rangle \equiv |n\rangle \otimes |u\rangle \quad (2.105)$$

$$|n+1, d\rangle \equiv |n+1\rangle \otimes |d\rangle \quad (2.106)$$

と定義される．式 (2.101) および式 (2.104) を式 (2.103) に代入し，整理すると以下の連立方程式を得る．

$$\dot{C}_{n,u}(t) = \sqrt{n+1}gC_{n+1,d}(t) e^{i(\omega_c - \omega_0)t} \quad (2.107)$$

$$\dot{C}_{n+1,d}(t) = -\sqrt{n+1}gC_{n,u}(t) e^{i(\omega_c - \omega_0)t} \quad (2.108)$$

特に電磁場のモードと 2 準位系の遷移周波数が共鳴している—すなわち $\omega_c = \omega_0$ である—と仮定すると上式は

$$\dot{C}_{n,u}(t) = \sqrt{n+1}gC_{n+1,d}(t) \quad (2.109)$$

$$\dot{C}_{n+1,d}(t) = -\sqrt{n+1}gC_{n,u}(t) \quad (2.110)$$

となる．この連立方程式は一方の式の時間微分をとって他方に代入することで容易に解析的に解くことができる．例えば初期条件として， $|C_{n,u}(0)|^2 = 1$ ， $|C_{n+1,d}(0)|^2 = 0$ を与えた場合に系がそれぞれの状態をとる確率は

$$|C_{n,u}(t)|^2 = \cos^2 \frac{\Omega}{2} t = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t) \quad (2.111)$$

$$|C_{n+1,d}(t)|^2 = \sin^2 \frac{\Omega}{2} t = \frac{1}{2}(1 - \cos \Omega t) \quad (2.112)$$

となる．ここで Ω は Rabi 周波数と呼ばれる量で，

$$\Omega = 2\sqrt{n+1}g \quad (2.113)$$

と定義される．2 準位系は Rabi 周波数 Ω で決まる周期で吸収と放出を繰り返すことになる [31]．この現象は Rabi 振動と呼ばれ，実際に観測されている [38–40]．光を量子化しない半古典論による考察では，この Rabi 周波数は電場振幅の大きさに比例する [41]．この効果は式 (2.113) における光子数 $\sqrt{n+1}$ に比例して Rabi 周波数が増加することに

対応している．一方で， $n = 0$ の場合であっても Rabi 周波数はゼロにはならず，その大きさ Ω_0 は

$$\Omega_0 = 2g \quad (2.114)$$

となる．このことは強い光が存在しない場合であっても電磁波の真空揺らぎによって Rabi 振動が惹起されることを示している．この現象は真空 Rabi 振動と呼ばれており，その周波数である式 (2.114) は真空 Rabi 周波数と呼ばれる．ポラリトンが形成されている強結合状態や超強結合状態においては真空 Rabi 振動が生じていると考えられる．

以上の考察により，系のダイナミクスは Rabi 周波数 Ω の逆数の時間スケールで起こることがわかる．従って，回転波近似を適用するとき採用した「系のダイナミクスの時間スケールが $(\omega_{\mathbf{k}} + \omega_0)$ に比べて十分小さい」という仮定は $g \simeq \omega_{\mathbf{k}}$ or ω_0 の場合には成り立たなくなる．そこで，このような条件下での系のダイナミクスを考えるためには回転波近似を適用していない相互作用 Hamiltonian である式 (2.101) を用いる必要がある．このような場合，式 (2.103) を解析的に解くことはできない．また，反回転項を式 (2.104) に作用させると， $|n+2, d\rangle$ や $|n, u\rangle$ のような状態が現れる．従って系の状態が式 (2.104) で示されるような 2 つの状態の重ね合わせで表せるとは限らない．このように回転波近似を用いない場合のダイナミクスを計算するには困難が伴う．そこで，式 (2.101) に示した相互作用 Hamiltonian が物質の状態 $|u\rangle$ および $|d\rangle$ のみを変化させると考えて計算を行うことにする．この時，物質の状態のみに着目し，系の状態を

$$|\Psi\rangle = C_u(t) |u\rangle + C_d(t) |d\rangle \quad (2.115)$$

と表すことにする．これらの処理により式 (2.101) および式 (2.104) における光子数に関する情報が失われ，Rabi 周波数は真空 Rabi 周波数で固定されてしまう．これは厳密に正しい取り扱いとは言えないものの， Ω_0/ω_0 の変化が Rabi 振動にどのような影響をもたらすのかを定性的に考察するには役立つ．以上に述べた処理を行うことで，

$$\begin{aligned} \dot{C}_u(t) &= -\frac{\Omega_0}{2} C_d(t) \left[e^{-i(\omega_c - \omega_0)} + e^{i(\omega_c + \omega_0)} \right] \\ \dot{C}_d(t) &= \frac{\Omega_0}{2} C_u(t) \left[e^{i(\omega_c - \omega_0)} + e^{-i(\omega_c + \omega_0)} \right] \end{aligned} \quad (2.116)$$

という連立方程式を得る．なお，これらの式における真空 Rabi 周波数 Ω_0 を Rabi 周波数 Ω と置き換えると，光を量子化しない半古典論における Rabi 振動の表式と一致する [41]．

上述のように，式 (2.116) は解析的に解くことができない．そこで 4 次の Runge-Kutta 法を用いて数値解を計算した．これにより 2 つの準位の占有確率 $|C_u(t)|^2$ および $|C_d(t)|^2$ を $g/\omega_0 = 0.01, 0.1, 0.25, 0.5$ の場合に関して求め Figure 2.2 に示す．この時，電磁波の周波数は 2 準位系の遷移周波数と完全に共鳴している ($\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0$) とした．また，

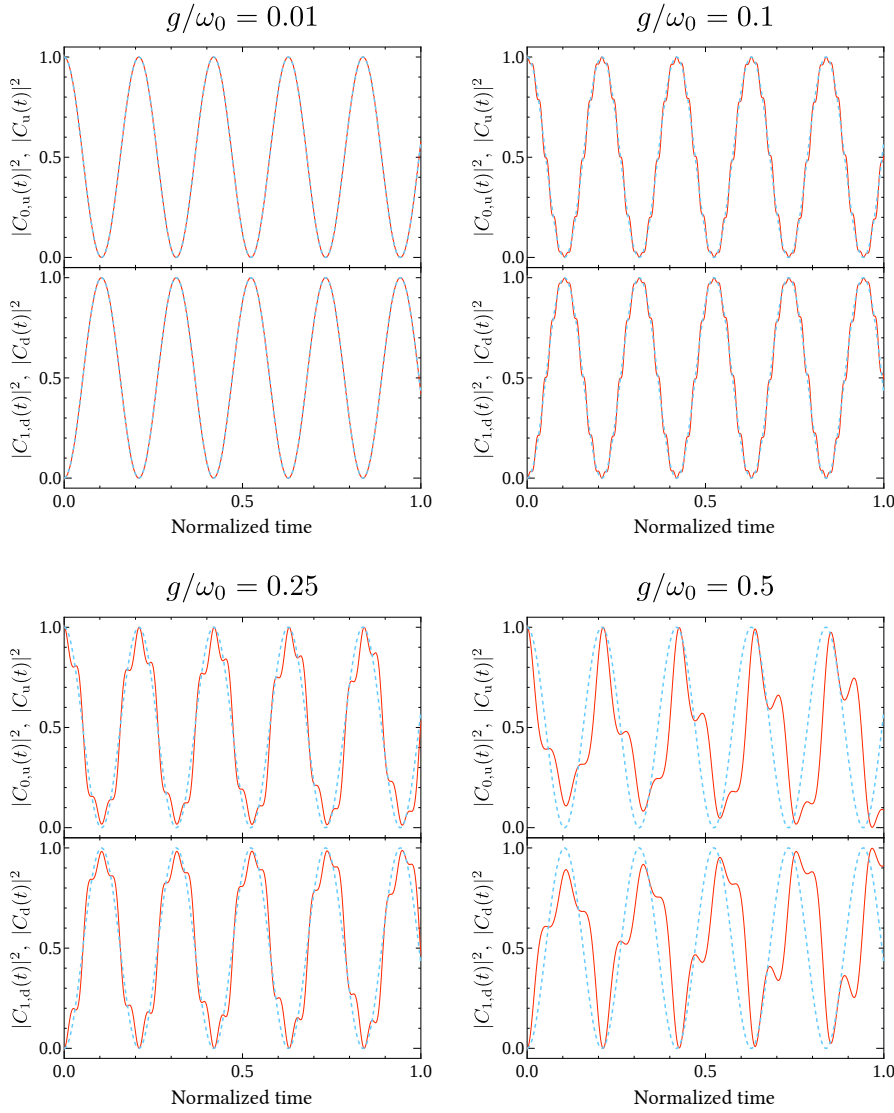


Figure 2.2 The theoretical calculation of the vacuum Rabi oscillation when $\mathcal{F} = g/\omega_0 = 0.01, 0.1, 0.25,$ and 0.5 . The solid lines are obtained without the rotating wave approximation and the dashed lines are obtained with the rotating wave approximation. $|C_{1,d}(t)|^2$ and $|C_d(t)|^2$ indicate the population of the ground state and $|C_{0,u}(t)|^2$ and $|C_u(t)|^2$ indicate the population of the excited state. $g = 15$ and $\omega_0 = \omega_{\mathbf{k}} = g/\mathcal{F}$ in all calculations.

$|C_u(0)|^2 = 1, |C_u(0)|^2 = 0$ を初期条件とした．比較のため， $n = 0$ として式 (2.112)，式 (2.112) により計算した回転波近似を用いた場合の結果を同時に示す． $g/\omega_0 = 0.01$ においては回転波近似の有無にかかわらず，ほぼ同じ結果が得られた．一方で， $g/\omega_0 = 0.1$ においては回転波近似を適用する場合としない場合で，結果にずれが出始める．具体的には回転波近似を用いない場合，回転波近似を用いた場合の解に高周波の振動が掛け合わされたような挙動を示すようになる．このずれは g/ω_0 が大きくなるにつれて拡大してい

き, Rabi 振動数の逆数の周期で電磁波と 2 準位系がエネルギーを繰り返し交換するという Rabi 振動の描像が崩れていくことがわかる. なお, 量子化された電磁波と 2 準位系の相互作用のダイナミクスに関する理論研究はいくつか報告されているが, 定性的には上述の計算結果と矛盾しない結果が得られている [42, 43].

2.8 強結合におけるエネルギー固有値

第 2.7 項で述べたように, 強結合状態においては回転波近似を適用することができる. また, $g/\omega_0 \leq 0.1$ であることから, $g^2/\omega_0 \ll 0.1$ となるため, A^2 項の寄与も無視することができる. そこで, 式 (2.90) から反回転項と A^2 項を取り除いた Hamiltonian 演算子—すなわち Jaynes-Cummings Hamiltonian—を定常状態における Schrödinger 方程式に適用する. 状態ベクトルは式 (2.104) の時と同様に

$$|\Psi\rangle = C_{n+1,d}|n+1, d\rangle + C_{n,u}|n, u\rangle \quad (2.117)$$

と書ける仮定する. 式 (2.117) を式 (2.47) に代入し, エネルギー固有値 E を求める. このとき左辺は,

$$E|\Psi\rangle = EC_{n+1,d}|n+1, d\rangle + C_{n,u}|n, u\rangle \quad (2.118)$$

となる. 一方右辺は,

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi\rangle = & \left[\left\{ \hbar\omega_{\mathbf{k}}(n+1) - \frac{\hbar\omega_0}{2} \right\} C_{n+1,d} + i\hbar g\sqrt{n+1}C_{n,u} \right] |n+1, d\rangle \\ & + \left[\left\{ \hbar\omega_{\mathbf{k}}n + \frac{\hbar\omega_0}{2} \right\} C_{n,u} - i\hbar g\sqrt{n+1}C_{n+1,d} \right] |n, u\rangle \end{aligned} \quad (2.119)$$

となる. ここで, 電磁波と 2 準位系の間で交換されているエネルギーがどちらに存在しているかを考えて, 2 準位系が下の状態にあり光子が $n+1$ 個存在するときの系のエネルギーを E_{field} , 2 準位系が上の状態にあり光子が n 個存在する場合の系のエネルギーを E_{matter} と表現することにする. これらのエネルギーは

$$E_{\text{field}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}(n+1) - \frac{\hbar\omega_0}{2} \quad (2.120)$$

$$E_{\text{matter}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}n + \frac{\hbar\omega_0}{2} \quad (2.121)$$

と書ける. さらに

$$V = \hbar g\sqrt{n+1} \quad (2.122)$$

は相互作用で交換されるエネルギーに対応する項である. 以上の議論を踏まえて式 (2.118) と式 (2.119) の係数を比較し, 方程式を行列を用いた形で表現すると,

$$\begin{pmatrix} E_{\text{field}} & iV \\ -iV & E_{\text{TLS}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{n+1,d} \\ C_{n,u} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{n+1,d} \\ C_{n,u} \end{pmatrix} \quad (2.123)$$

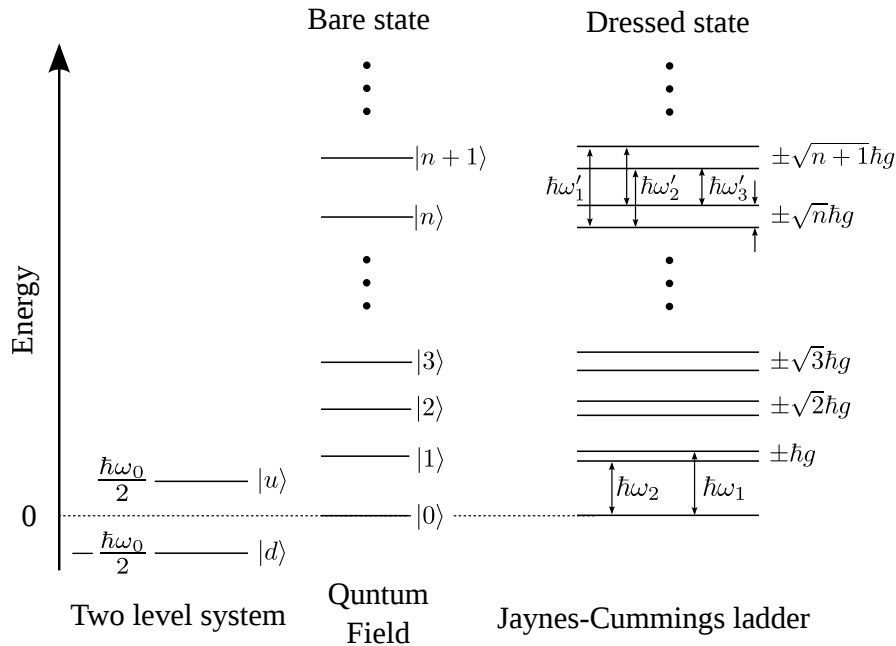


Figure 2.3 The energy level diagram of Jaynes-Cummings ladder.

という式を得る。この固有値方程式を解くことで、

$$E = \frac{E_{\text{field}} + E_{\text{TLS}}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{\text{field}} - E_{\text{TLS}})^2 + 4V^2} \quad (2.124)$$

という2つの解を得る。従って系のエネルギー固有値は2つに分裂する。このエネルギー固有値の分裂は共振器のモードの分裂として観測される。共振モードが2準位系と共鳴している ($\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0$) 場合の共振モードの分裂の大きさは Rabi 分裂エネルギーと呼ばれ以下の式により表すことができる。

$$\Delta E_n = 2\sqrt{n+1}\hbar g = \sqrt{n+1} \sqrt{\frac{2\hbar N \omega_0^2 |\boldsymbol{\mu}_{\text{du}}|^2}{\epsilon_0 \omega_{\mathbf{k}} V_{\text{m}}}} \quad (2.125)$$

分裂の大きさは光子数 n および物質の遷移双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}_{\text{du}}$ 、分子数 N に依存して変化することがわかる。求められたエネルギー準位図を2準位系および量子化された電磁場のエネルギー準位図とともに Figure 2.3 に示す。このエネルギー準位図は Jaynes-Cummings の梯子と呼ばれている。

光子数がゼロ ($n=0$) の場合のエネルギー固有値の分裂は真空 Rabi 分裂と呼ばれ、以下のように定義される。

$$\Delta E = 2\hbar g = \sqrt{\frac{2\hbar N \omega_0^2 |\boldsymbol{\mu}_{\text{du}}|^2}{\epsilon_0 \omega_{\mathbf{k}} V_{\text{m}}}} \quad (2.126)$$

なお、微小共振器が誘電率 ϵ の物質で満たされている場合、式中の ϵ_0 を ϵ で置き換えなければならない。式 (2.126) は $n=0$ と $n=1$ の間の遷移を考えた際のエネルギー固有

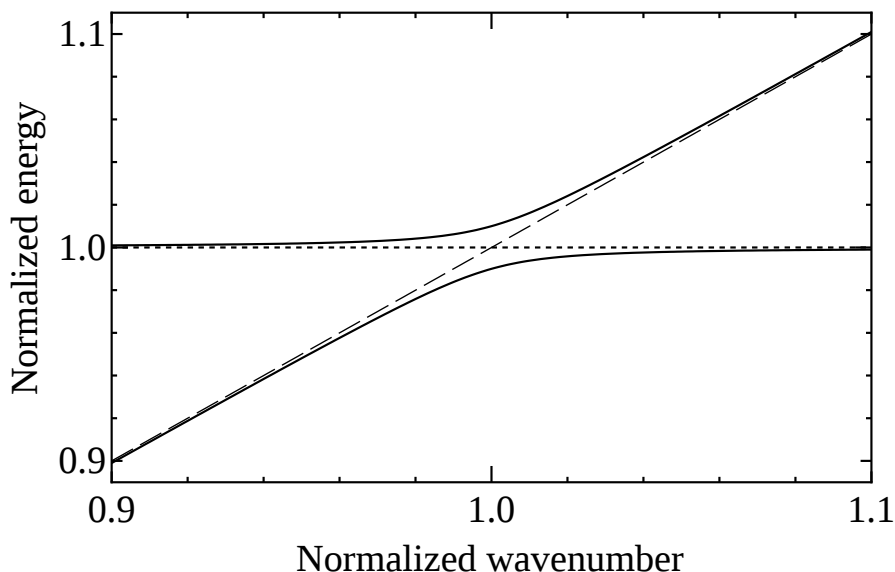


Figure 2.4 The solid lines indicate the dispersion relation of the strongly coupled system calculated using Jaynes-Cummings Hamiltonian with $g = 0.01$, $n = 0$ and $c = h = \omega_k = \omega_0 = 1$. The dashed and dotted lines indicate the resonant energy of the naked cavity mode and the transition energy of the two level system, respectively.

値の分裂の大きさである。この分裂は真空場と誘電分極の間での相互作用により生じると言え、微小共振器中で観測された場合には共振器ポラリトンあるいは真空 Rabi 分裂と呼ばれる。一般的には、微小共振器内に挿入する 2 準位系として、原子を用いる場合に真空 Rabi 分裂、それ以外の物質を使用し微小共振器内部に励起子を挿入する場合に共振器ポラリトンという呼称が用いられることが多い。共振器ポラリトンという名称は、結晶中を伝搬しながら励起子・光子を交互に生成・消滅するというポラリトン描像と、微小共振器による閉じ込めを受けて光子・励起子が交互に生成・消滅する描像が物理的に同等の現象であるとみなして与えられたものである。これは量子化された光電場と 2 準位系が強く結合し、可逆的かつコヒーレントにエネルギー交換を行っている状態で、物質と光子が強く結合している—すなわち強結合状態—と表現される。強状態はあたかも物質が光の衣をまとったかのような描像で理解することができ、強結合状態にある微小共振器内において新しく生じるエネルギー状態は dressed 状態と呼ばれる。真空 Rabi 分裂や共振器ポラリトンは光子数 $n = 0$ と $n = 1$ の間の遷移、すなわち Figure 2.3 における $\hbar\omega_1$ 及び $\hbar\omega_2$ に対応した現象である。従って、微小共振器中に多数の光子が存在する場合、Jaynes-Cummings の梯子における高い準位間での遷移（例えば n 番目と $n + 1$ 番目の準位間での遷移）を考えることになる [29, 44, 45]。ただし、前に述べたように共振器中に多数の 2 準位系が存在する場合、光子数が多い状態での相互作用は必ずしも

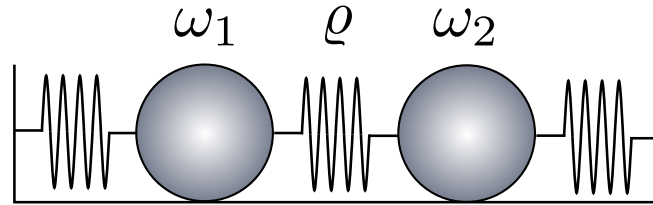


Figure 2.5 The classical coupled oscillator composed two harmonic oscillators with natural frequency ω_1 and ω_2 . The two harmonic oscillators are coupled with strength ρ .

Jaynes-Cummings の梯子で表せるとは限らない [29].

式 (2.124) から計算した 2 準位系と量子化された電磁場による強結合系の分散関係を Figure 2.4 に示す. この時, 物質と相互していない電磁波の分散関係が,

$$E(k) = hck \quad (2.127)$$

で表されるとした. この図から, 物質と光が強結合状態に置かれた系における分散関係は共鳴エネルギーを中心として反交差の振る舞いを示すことがわかる. 電磁波の光子エネルギーが 2 準位系の遷移エネルギーと一致する波数においてエネルギー固有値の分裂は最小となっており, この時の分裂の大きさが式 (2.126) で示した真空 Rabi 分裂エネルギーに相当する.

このエネルギー固有値の分裂は Figure 2.5 に示すような古典的連成振動子における振動モードの分裂に対応する現象として理解することができる. 固有角周波数 ω_1 および ω_2 の調和振動子が結合強さ ρ で結び付けられた連成振動子の振動モード ω_{\pm} は,

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \pm \sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 + \rho^2} \quad (2.128)$$

と求められ, 明らかに式 (2.124) と対応している.

2.9 超強結合におけるエネルギー固有値

第 2.4.4 項で述べたように, 超強結合状態とは結合定数 g —あるいは Rabi 周波数 Ω —が電磁波の周波数 $\omega_{\mathbf{k}}$ や誘起分極の遷移周波数 ω_0 と同程度となった状態である. このような領域においては, 回転波近似が破綻し, A^2 項を無視することはできなくなるということはすでに確認した通りである.

前に述べたように真空場と誘電分極が相互作用し, 超強結合状態を形成している系におけるエネルギー固有値を計算するためには, 式 (2.100) に示した Hopfield Hamiltonian

を用いるとよい．この Hamiltonian を対角化するために以下の演算子を導入する [34].

$$\hat{p} = w\hat{a}_{\mathbf{k}} + x\hat{b} + y\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger + z\hat{b}^\dagger \quad (2.129)$$

この時， w, x, y, z は任意の定数である．式 (2.100) および式 (A.37) を以下に示す定常状態における Heisenberg 方程式に適用し，

$$[\hat{p}, \hat{H}] = E\hat{p} \quad (2.130)$$

を計算すればよい．任意の演算子 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ の交換関係に関して，

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad (2.131)$$

という関係が成り立つことに注意しつつ，生成消滅演算子の交換関係

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 \quad (2.132)$$

を利用すると，式 (2.130) は以下のような固有値問題に帰着する [34].

$$\begin{bmatrix} \hbar\omega_{\mathbf{k}} + 2D & -iV_0 & -2D & -iV_0 \\ iV_0 & \hbar\omega_0 & -iV_0 & 0 \\ 2D & -iV_0 & -\hbar\omega_{\mathbf{k}} - 2D & -iV_0 \\ -iV_0 & 0 & iV_0 & -\hbar\omega_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w \\ x \\ y \\ z \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} w \\ x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (2.133)$$

ただし，

$$V_0 = \hbar g = \frac{\Delta E}{2} \quad (2.134)$$

$$D = \hbar \frac{g^2}{\omega_0} = \frac{\Delta E^2}{4\hbar\omega_0} \quad (2.135)$$

とした．式 (2.133) の固有値問題は解析的に解くことができるが，その解は非常に長く複雑になるので，ここに示すことはしない．代わりに方程式から計算した固有値を Figure 2.6 に示す．これらは $E = 0$ に対して対称となっており， $E > 0$ となる 2 つの解が系の第 1 励起状態に対応する．

次に，本項で求めた超強結合における理論式と第 2.8 節で紹介した強結合に対する理論式を比較する． $g/\omega_0 = 0.3$ における強結合状態に対する理論計算および超強結合に対する理論計算を，それぞれ式 (2.124) および式 (2.133) を用いて行い，Figure 2.7 に示す．共鳴条件下—裸の状態の共振モードのエネルギーと物質の遷移エネルギーが一致する場合—におけるエネルギー固有値の分裂の様子を比較すると，式 (2.124) による理論計算で

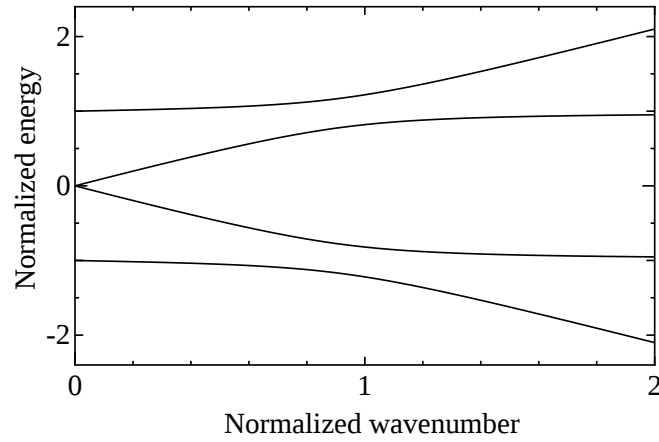


Figure 2.6 The wavenumber-dependence of the solutions of Eq. (2.133). The used parameters are $g = 0.3$ and $c = h = \omega_{\mathbf{k}} = \omega_0 = 1$.

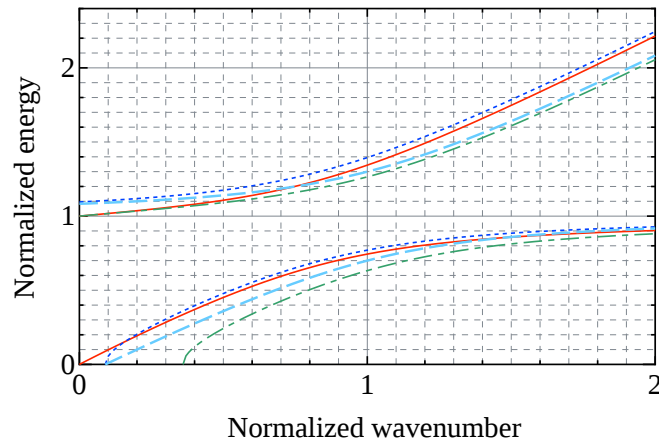


Figure 2.7 The dispersion relation calculated by the full Hopfield Hamiltonian (solid lines) and Jaynes-Cummings Hamiltonian (dashed lines) when $g = 0.3$ and $c = h = \omega_{\mathbf{k}} = \omega_0 = 1$. The dotted lines and dot-dashed lines are obtained without the anti-rotating term or A^2 term, respectively.

は物質の吸収エネルギーに対して対称に分裂しているのに対して，式 (2.133) による理論計算では，高エネルギー側に偏った非対称な分裂となっていることがわかる [8]．さらに，超強結合状態に対する理論計算において生じた非対称な真空 Rabi 分裂の起源を調べるために，式 (2.133) において反回転項，または A^2 項のどちらか一方を無視した計算を行い，Figure 2.7 に示す． A^2 項を無視した—すなわち，反回転項のみを考慮した—理論計算においては，算出した分散曲線が式 (2.124) によって算出したものに対して，全波数領域で低エネルギー側にシフトした様子が確認された．また，エネルギー固有値の分裂が最も小さくなる波数は，共振モードのエネルギーと物質の遷移エネルギーが一致する $k = 1$ よ

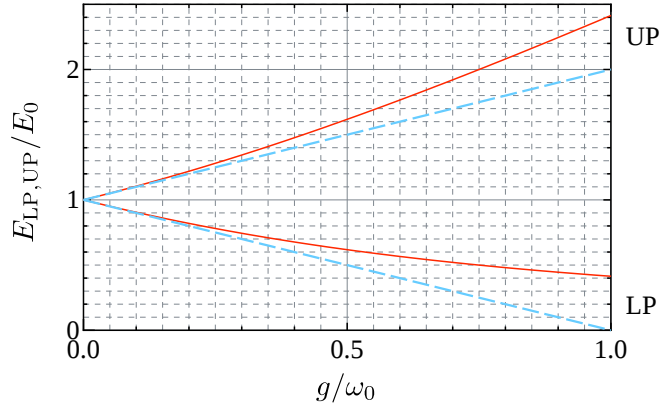


Figure 2.8 E_{UP}/E_0 (E_{LP}/E_0) which is the normalized energy of the upper (lower) polariton dependent on the g/ω_0 [8].

りも高波数となることが分かった．一方， A^2 項のみを考慮し，反回転項を無視した場合，エネルギー固有値の分裂が最も小さくなる波数は，共振モードのエネルギーと物質の遷移エネルギーが一致する $k = 1$ よりも低波数となり，エネルギー固有値は式 (2.124) によって算出したものに対して高エネルギー側にシフトした．従って，前者の効果に比べて後者の効果が大きいため，共鳴条件下においてエネルギー固有値が高エネルギー側に偏って非対称に分裂したと考えられる．真空 Rabi 分裂における非対称性の結合定数依存性を調べるために，式 (2.124) および式 (2.133) を用いて共鳴条件下でのエネルギー固有値を計算し， g/ω_0 に対してプロットしたものを Figure 2.8 に示す [8]．Figure 2.7 において観察された真空 Rabi 分裂は g/ω_0 が大きくなるのとともに増大した．従って， g/ω_0 が大きな領域では反回転項や A^2 項の寄与を含まない式 (2.124) のような理論式ではなく，これらを考慮した式 (2.133) のような理論式を使用するのが適当だということがわかる．また， $g/\omega_0 < 0.1$ のように g/ω_0 が小さな領域では両者のずれは比較的小さく，反回転項と A^2 項を含まない式 (2.124) は強結合領域においては妥当であることがわかる．

なお，第 2.8 節で行ったように式 (2.100) における反回転項および A^2 項の寄与を無視し，同様の計算を行うと，

$$\begin{bmatrix} \hbar\omega_{\mathbf{k}} & -iV_0 & 0 & 0 \\ iV_0 & \hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar\omega_{\mathbf{k}} & -iV_0 \\ 0 & 0 & iV_0 & -\hbar\omega_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} w \\ x \\ y \\ z \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} w \\ x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (2.136)$$

という固有値問題を得る．これは明らかに式 (2.123) で示された強結合の場合の理論式と

対応している. 式 (2.122) における光子数 n がゼロである場合, 式 (2.124) で求められる固有エネルギーと式 (2.136) の正の固有エネルギーは同じ値になる.

2.10 まとめ

本章では微小共振器中において電磁波と誘起分極による相互作用—その中でも特に強結合および超強結合状態—に関して量子力学的なモデルを用いて考察した. まず, 強結合状態における理論計算の結果について述べる. 単一モードの電磁波と 2 準位系を仮定した Jaynes-Cummings モデルを用いて系の時間発展を計算したところ, 物質と光のコヒーレントな相互作用に由来して真空 Rabi 振動が生じることが示された. このとき, 2 準位系の占有確率の時間変化が正弦波となり振動する. また, この時のエネルギー固有値を計算し, 共振モードが 2 つに分裂する真空 Rabi 分裂が起こることを確認した. さらに, この分裂の大きさは結合定数によって決まり, 共振器のモード体積や共振器内に挿入する物質の分子数, あるいは遷移双極子モーメントの大きさに依存して変化することを理論的に確認した.

次に超強結合状態における理論計算の結果について説明する. この場合も強結合の場合と同様に真空 Rabi 振動と真空 Rabi 分裂が生じる一方で, その性質は強結合の場合とは異なることを確認した. まず, 真空 Rabi 振動に関して, 量子 Rabi モデルを用いた数値計算を行った. これにより, 結合定数の大きさが物質の遷移周波数に対して大きくなってくると反回転項の効果により 2 準位系の占有確率の時間変化は単純な正弦波では表せなくなることが導かれた. さらに, 単一モードの電磁波と Bose 粒子の相互作用を仮定した Hopfield 型の Hamiltonian を用いてエネルギー固有値を計算したところ, 真空 Rabi 分裂は反回転項と A^2 項の影響で高エネルギー側に偏った非対称な分裂となることが示された [8].

これらのことを勘案して, 強結合状態においては Jaynes-Cummings 型の Hamiltonian 演算子, 超強結合状態においては Hopfield 型の Hamiltonian 演算子を用いてエネルギー固有値を計算することが適当であることが示された.

参考文献

- [1] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*, Vol. 69, pp. 37–38, 1946.
- [2] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. Enhanced Spontaneous Emission by Quantum Boxes in a Monolithic Optical Microcavity. *Physical Review Letters*, Vol. 81, pp. 1110–1113, 1998.
- [3] R. J. Thompson, G. Rempe, and H. J. Kimble. Observation of normal-mode splitting for an atom in an optical cavity. *Physical Review Letters*, Vol. 68, pp. 1132–1135, 1992.
- [4] A. Boca, R. Miller, K. M. Birnbaum, A. D. Boozer, J. McKeever, and H. J. Kimble. Observation of the Vacuum Rabi Spectrum for One Trapped Atom. *Physical Review Letters*, Vol. 93, p. 233603, 2004.
- [5] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the Coupled Exciton-Photon Mode Splitting in a Semiconductor Quantum Microcavity. *Physical Review Letters*, Vol. 69, pp. 3314–3317, 1992.
- [6] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, and D. M. Whittaker. Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature*, Vol. 395, pp. 53–55, 1998.
- [7] Salvatore Gambino, Marco Mazzeo, Armando Genco, Omar Di Stefano, Salvatore Savasta, Salvatore Patanè, Dario Ballarini, Federica Mangione, Giovanni Lerario, Daniele Sanvitto, and Giuseppe Gigli. Exploring Light-Matter Interaction Phenomena under Ultrastrong Coupling Regime. *ACS Photonics*, Vol. 1, pp. 1042–1048, 2014.
- [8] C. Ciuti, G. Bastard, and I. Carusotto. Quantum vacuum properties of the intersubband cavity polariton field. *Physical Review B*, Vol. 72, p. 115303, 2005.
- [9] Y. Todorov, A. M. Andrews, R. Colombelli, S. De Liberato, C. Ciuti, P. Klang, G. Strasser, and C. Sirtori. Ultrastrong Light-Matter Coupling Regime with Polariton Dots. *Physical Review Letters*, Vol. 105, p. 196402, 2010.
- [10] Mark Fox. *Quantum Optics: An Introduction*, chapter 10. Oxford University Press, 2006.
- [11] Jing Yong Ye, Mitsuru Ishikawa, Yuji Yamane, Noriaki Tsurumachi, and Hiroki Nakatsuka. Enhancement of two-photon excited fluorescence using one-dimensional photonic crystals. *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 3605–3607,

- 1999.
- [12] Noriaki Tsurumachi, Shoichi Yamashita, Norio Muroi, Takao Fuji, Toshiaki Hattori, and Hiroki Nakatsuka. Enhancement of Nonlinear Optical Effect in One-Dimensional Photonic Crystal Structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, pp. 6302–6308, 1999.
- [13] Hideto Shirai, Eiji Kishimoto, Tatsuya Kokuhata, Hayato Miyagawa, Shyun Koshiba, Shunsuke Nakanishi, Hiroshi Itoh, Masanori Hangyo, Tae Geun Kim, and Noriaki Tsurumachi. Enhancement and suppression of terahertz emission by a Fabry-Perot cavity structure with a nonlinear optical crystal. *Appl. Opt.*, Vol. 48, pp. 6934–6939, 2009.
- [14] Hideto Shirai, Kenta Ishii, Hayato Miyagawa, Shyun Koshiba, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Efficient terahertz emission, detection, and ultra-fast switching using one-dimensional photonic crystal microcavity. *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 31, pp. 1393–1401, 2014.
- [15] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M. S. Skolnick, and S. Walker. Room Temperature Polariton Emission from Strongly Coupled Organic Semiconductor Microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 82, pp. 3316–3319, 1999.
- [16] Goro Oohata, Takashi Nishioka, Daegwi Kim, Hajime Ishihara, and Masaaki Nakayama. Giant Rabi splitting in a bulk CuCl microcavity. *Phys. Rev. B*, Vol. 78, p. 233304, Dec 2008.
- [17] Adrian Auer and Guido Burkard. Entangled photons from the polariton vacuum in a switchable optical cavity. *Physical Review B*, Vol. 85, p. 235140, 2012.
- [18] Motoaki Bamba, Kunihiro Inomata, and Yasunobu Nakamura. Superradiant Phase Transition in a Superconducting Circuit in Thermal Equilibrium. *Physical Review Letters*, Vol. 117, p. 173601, 2016.
- [19] Clive Emary and Tobias Brandes. Chaos and the quantum phase transition in the Dicke model. *Physical Review E*, Vol. 67, p. 066203, 2003.
- [20] Simone De Liberato. Light-Matter Decoupling in the Deep Strong Coupling Regime: The Breakdown of the Purcell Effect. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 112, p. 016401, 2014.
- [21] 園田久. 解析力学, 第 1 章. 朝倉書店, 1982 年.
- [22] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*, chapter 4. Oxford University Press, first edition edition, 1973.
- [23] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*, chapter 8. Oxford University Press,

first edition edition, 1973.

- [24] 関根松夫. 量子電磁気学, 第7章. コロナ社, 1996年.
- [25] J. Casanova, G. Romero, I. Lizuain, J. J. García-Ripoll, and E. Solano. Deep Strong Coupling Regime of the Jaynes-Cummings Model. *Physical Review Letters*, Vol. 105, p. 263603, 2010.
- [26] S. Kéna-Cohen, S. A. Maier, and D. D. C. Bradley. Ultrastrongly Coupled Exciton-Polaritons in Metal-Clad Organic Semiconductor Microcavities. *Advanced Optical Materials*, Vol. 1, pp. 827–833, 2013.
- [27] M. Held, A. Graf, Y. Zakharko, P. Chao, L. Tzopf, M. C. Gather, and J. Zaumseil. Ultrastrong Coupling of Electrically Pumped Near-Infrared Exciton-Polaritons in High Mobility Polymers. *Advanced Optical Materials*, Vol. 6, p. 1700962, 2018.
- [28] Anton Frisk Kockum, Adam Miranowicz, Simone De Liberato, Salvatore Savasta, and Franco Nori. Ultrastrong coupling between light and matter. *Nature Reviews Physics*, Vol. 1, pp. 19–40, 2019.
- [29] Alexey V. Kavokin, Jeremy J. Baumberg, Guillaume Malpuech, and Fabrice P. Laussy. *Microcavities*, chapter 5. Oxford University Press on Demand, revised edition edition, 2011.
- [30] Fabrice P. Laussy, Mikhail M. Glazov, Alexey Kavokin, David M. Whittaker, and Guillaume Malpuech. Statistics of excitons in quantum dots and their effect on the optical emission spectra of microcavities. *Physical Review B*, Vol. 73, p. 115343, 2006.
- [31] I. I. Rabi. Space Quantization in a Gyration Magnetic Field. *Physical Review*, Vol. 51, pp. 652–654, 1937.
- [32] E. T. Jaynes and F. W. Cummings. Comparison of Quantum and Semiclassical Radiation Theories with Application to the Beam Measer. *Proceedings of the IEEE*, Vol. 51, pp. 89–109, 1963.
- [33] R. H. Dicke. Coherence in Spontaneous Radiation Processes. *Physical Review*, Vol. 93, pp. 99–110, 1954.
- [34] J. J. Hopfield and D. G. Thomas. Theoretical and Experimental Effects of Spatial Dispersion on the Optical Properties of Crystals. *Physical Review*, Vol. 132, pp. 563–572, 1963.
- [35] T. Holstein and H. Primakoff. Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet. *Physical Review*, Vol. 58, pp. 1098–1113, 1940.
- [36] Clive Emary and Tobias Brandes. Quantum Chaos Triggered by Precursors of a Quantum Phase Transition: The Dicke Model. *Physical Review Letters*, Vol. 90,

- p. 044101, 2003.
- [37] 花村榮一. 非線形量子光学, 第 3 章. 培風館, 1995 年.
- [38] Hyatt M. Gibbs. Incoherent Resonance Fluorescence from a Rb Atomic Beam Excited by a Short Coherent Optical Pulse. *Phys. Rev. A*, Vol. 8, pp. 446–455, 1973.
- [39] I. Gerhardt, G. Wrigge, G. Zumofen, J. Hwang, A. Renn, and V. Sandoghdar. Coherent state preparation and observation of Rabi oscillations in a single molecule. *Phys. Rev. A*, Vol. 79, p. 011402, 2009.
- [40] Y. O. Dudin, L. Li, F. Bariani, and A. Kuzmich. Observation of coherent many-body Rabi oscillations. *Nature Physics*, Vol. 8, pp. 790–794, 2012.
- [41] Mark Fox. *Quantum Optics: An Introduction*, chapter 9. Oxford University Press, 2006.
- [42] E. Ahmadi, H.R. Chalabi, A. Arab, and S. Khorasani. Cavity quantum electrodynamics in the ultrastrong coupling regime. *Scientia Iranica*, Vol. 18, pp. 820–826, 2011.
- [43] J. Braumüller, M. Marthaler, A. Schneider, A. Stehli, H. Rotzinger, M. Weides, and A. V. Ustinov. Analog quantum simulation of the Rabi model in the ultrastrong coupling regime. *Nature Communications*, Vol. 8, p. 779, 2017.
- [44] A. Gonzalez-Tudela, E. del Valle, E. Cancellieri, C. Tejedor, D. Sanvitto, and F. P. Laussy. Effect of pure dephasing on the Jaynes-Cummings nonlinearities. *Optics Express*, Vol. 18, pp. 7002–7009, 2010.
- [45] 石井健太. 有機色素を含む 1 次元フォトニック結晶中での共振器ポラリトンの超高速分光. 博士論文, 香川大学大学院工学研究科, 2014.

第 3 章

微小共振器

3.1 はじめに

本研究では微小共振器構造として 1 次元フォトニック結晶 (1DPC) 構造および金属鏡微小共振器を用いた。本章では微小共振器について一般的な性質を紹介した後に、転送行列法を用いた理論計算を行い、使用した 2 種類の微小共振器の特徴について議論する。

3.2 Fabry-Pérot 共振器

3.2.1 Fabry-Pérot 共振器の透過スペクトル

光共振器の性質を表すパラメーターについて議論するために、最も簡単な光共振器である Fabry-Pérot 共振器を考える [1]。Figure 3.1 に示すような光学素子を考える。この光学素子は反射率がそれぞれ R_1 , R_2 の平面鏡 2 枚を距離 L だけ離して向かい合わせに配置し、その間を屈折率 n の媒質で満たした構造となっている。このような構造において、共振器内部の光は鏡面反射により鏡と鏡の間を何度も往復することになる。この時、右向きに進む光と左向きに進む光が干渉することで離散的なスペクトルを持った定在波が形成される。このような媒質中の電磁波の波長が λ/n (ただし λ は真空中における電磁波の波長) となることを考慮すると、定在波が形成される条件は、

$$nL = L_{\text{cav}} = m \frac{\lambda}{2} \quad (3.1)$$

となる [1]。ここで m は任意の自然数であり、 L_{cav} は共振器長と呼ばれる量である。定在波の形成はこのような構造の内部で光の共振が起こることを示している。従って、この定在波による振動は共振モード、共振器モード、光子モードなどと呼ばれる。共振モードにおいて、光は共振器中を 1 往復する間に光の波長の整数倍の光学距離を伝搬することになる。吸収や散乱が無視できる場合、光が自らの波長と同じ距離を伝搬するときの位相

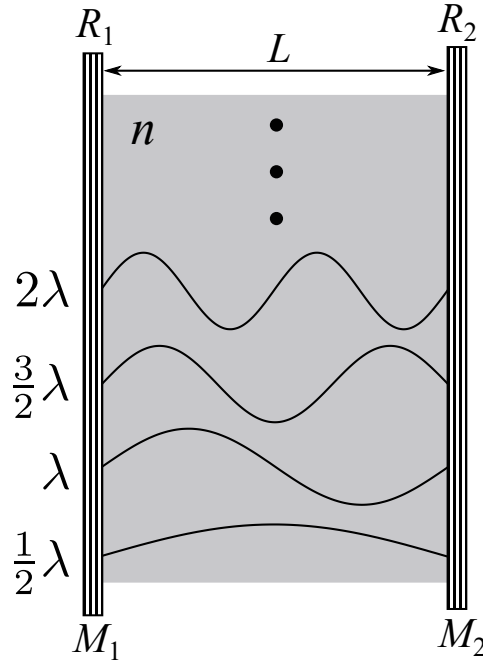


Figure 3.1 Fabry-Pérot microcavity embedded the medium with refractive index n .

変化は 2π となる。従って、共振モードにおいて共振器内部を 1 往復した光の位相変化は $2m\pi$ となる [1].

横軸に角周波数 ω ，縦軸に透過率 T をとった透過スペクトルを考える。微小共振器の透過スペクトルにおける周波数と透過率の関係は、

$$T = \frac{1}{1 + \frac{4F^2}{\pi^2} \sin^2 \frac{\omega L_{\text{cav}}}{c}} \quad (3.2)$$

と書ける [1]. ここで、 F はフィネスと呼ばれる量であり、以下の式により定義される [1].

$$F \equiv \frac{\pi (R_1 R_2)^{\frac{1}{4}}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \quad (3.3)$$

式 (3.2) により求めた微小共振器における透過スペクトルの理論計算を Figure 3.2 に示す。この図から等周波数間隔に共振モードが形成されることがわかる。透過ピークが形成される角周波数は式 (3.1) より求めることができ、 m 番目のモードの角周波数 ω_m は、

$$\omega_m = m \frac{\pi c}{L_{\text{cav}}} \quad (3.4)$$

となる [1]. これを用いて Free Spectral Range (FSR: 共振モード間の周波数の大きさ) Δ_{FSR} を以下の式により定義することができる [1].

$$\Delta_{\text{FSR}} = \omega_{m+1} - \omega_m = \frac{\pi c}{L_{\text{cav}}} \quad (3.5)$$

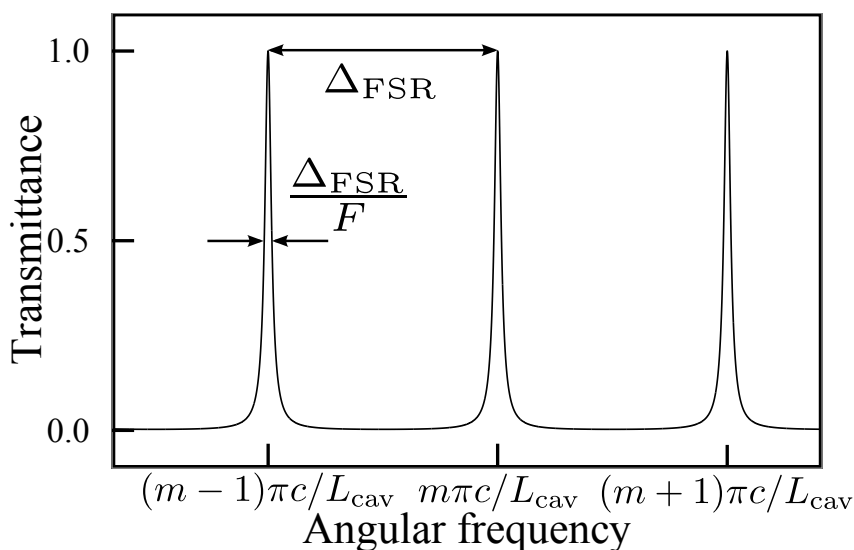


Figure 3.2 Theoretical calculation of the transmission spectrum of the Fabry-Pérot microcavity.

透過ピークの線幅 $\Delta\omega_c$ は以下の式で与えられる [1].

$$\Delta\omega_c = \frac{\Delta_{\text{FSR}}}{F} \quad (3.6)$$

この式から微小共振器においてフィネスが大きいほど鋭い共振モードが実現されることがわかる. この共振モードの線幅を用いて Q 値 (quality factor) を定義することができる [1].

$$Q \equiv \frac{\omega_c}{\Delta\omega_c} \quad (3.7)$$

ここで ω_c は共振モードの周波数である. Q 値は共振器の質を表す量として Fabry-Pérot 共振器以外の場合でも広く用いることができる [1].

3.2.2 Fabry-Pérot 共振器中における光子の寿命

微小共振器中における光子の寿命について考える [1]. 微小共振器は高反射率のミラーにより構成されており $R_1 = R_2 \equiv R \approx 1$ として扱えるとする. このとき光源が微小共振器における共振層の中央に存在し, 時間 $t = 0$ において N_0 個の光子を含むパルス共振モードへと放出すると仮定する. 時間 $t = L_{\text{cav}}/c$ においてパルスは片方のミラーにより反射され共振器の中央付近に戻ってくる. このとき光子の数は RN_0 個になっている. 時間 $t = 2L_{\text{cav}}/c$ にはパルスはもう一方のミラーに反射され再び共振器の中央付近へと戻ってくる. 光子の数は R^2N_0 個となっている. この様子を Figure 3.3 に示す. こ

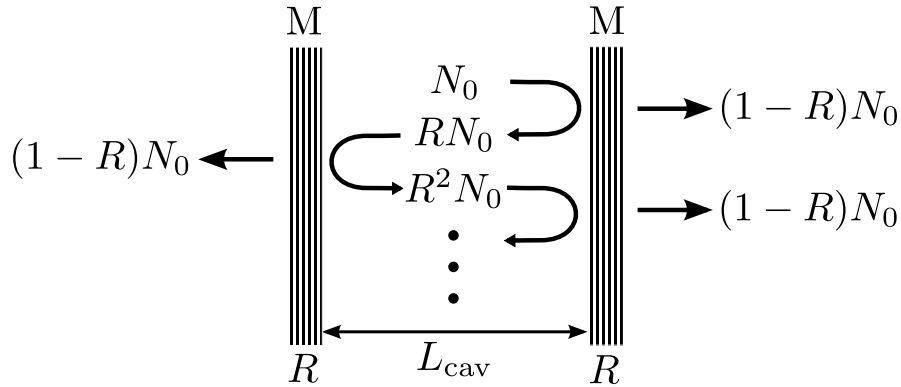


Figure 3.3 The illustration of the decay of the resonance mode by the reflection in a Fabry-Pérot microcavity [1].

の過程は全ての光子が共振器から失われるまで続く．平均的には，時間 L_{cav}/c ごとに $\Delta N = (1 - R) N_0$ 個の光子が共振器中から失われると考えることができる．このことから，

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{c(1-R)}{L_{\text{cav}}} N_0 \quad (3.8)$$

という方程式を立てることができる．この方程式は $N = N_0 \exp(-t/\tau_{\text{cav}})$ と解くことができる．但し，

$$\tau_{\text{cav}} = \frac{L_{\text{cav}}}{c(1-R)} \quad (3.9)$$

である．この τ_{cav} が微小共振器中における光子の寿命である [1]．寿命と減衰速度は逆数の関係であることから，光子の減衰速度 κ は，

$$\kappa = \tau_{\text{cav}}^{-1} = \frac{c(1-R)}{L_{\text{cav}}} \quad (3.10)$$

と求めることができる．これと式 (3.3) 及び式 (3.6) を $R \approx 1$ として比較することにより，

$$\Delta\omega_c = \tau_{\text{cav}}^{-1} \equiv \kappa \quad (3.11)$$

となり，共振モードの線幅を光子の減衰速度と定義することができる [1]．このことから式 (3.7) は，

$$\kappa = \frac{\omega_c}{Q} \quad (3.12)$$

と変形できる．従って光子の緩和速度が小さく寿命が長い微小共振器は大きな Q 値を持つ [1]．

光共振器の性質を表す主要な因子として共振モード周波数と Q 値を挙げるができる [1]．第 3.2.1 項の議論から，共振モード周波数は式 (3.4) より，共振器長 L_{cav} を操作

することで制御できる。具体的には、共振器内における光路長や共振媒質の屈折率を調整することになる。Q 値はその導出過程から明らかなように、フィネス F により制御することができる。これは式 (3.3) よりミラーの反射率 R を変化させることにより Q 値を変化させることができることを示している。Q 値が高くなるほど共振モードの線幅は鋭くなる。

3.3 転送行列法による理論計算

3.3.1 転送行列法

Fabry-Pérot 型の微小共振器は必然的に複数の薄膜を積層させた多層膜構造となる。このような多層膜構造における光電場の振る舞いを理解するために便利なのが転送行列法 (Transfer-matrix Method) である。転送行列法による理論解析ではそれぞれの膜の界面における境界条件および膜内部における光の伝播を表す特性行列を計算し、それらを掛け合わせることで多層膜全体の特性行列を求める。こうして求めた特性行列から多層膜構造の透過率や反射率、構造内における電場分布を計算することができる。

転送行列による計算にはいくつかの流儀があるが [2,3], 本論文では Yeh による方法を用いることにする [2]。これは薄膜内で前後に進む電場成分に対する特性行列を考える方法である。Figure 3.4 のように、任意の構造中において電磁波の反射や吸収、位相変化などのイベントが起こるとする。特性行列 M はこうしたイベントを表す行列である。光電場 $\mathcal{E}_{\text{in}}^+$ を入射させた場合に、反射電場 $\mathcal{E}_{\text{in}}^-$, 透過電場 $\mathcal{E}_{\text{out}}^+$, 構造の右側を逆向きに進む電場 $\mathcal{E}_{\text{out}}^-$ との間で、

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_{\text{in}}^+ \\ \mathcal{E}_{\text{in}}^- \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{\text{out}}^+ \\ \mathcal{E}_{\text{out}}^- \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

という関係が成り立つような行列が特性行列 M として定義される [2]。この方法を採用する利点は、構造内の電場分布を求める計算が容易で、直観的に理解しやすいことである。すなわち、構造内で前後に進む 2 つの電場成分を求めて足し合わせればよい。このことについては第 3.3.4 項において詳しく述べる。

転送行列法に関する具体的な議論に入る前に光電場および磁場の表記の表記について確認することにする [2]。扱う電磁波が単色平面波であるとすると、任意の波数ベクトル \mathbf{k} および周波数 ω を持つ電磁場の位置 \mathbf{r} における電場成分は、

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp [i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi)], \quad (3.14)$$

磁場成分は、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \exp [i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi)] = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \mathcal{E}_0 \exp [i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi)] \quad (3.15)$$

と書ける。ここで特性インピーダンス Z と電磁場の関係

$$Z = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{H}} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \quad (3.16)$$

を用いた。なお、 \mathcal{E}_0 , \mathcal{H}_0 , ϕ , ϵ , μ はそれぞれ、電場振幅、磁場振幅、電磁波の初期位相、媒質の誘電率、媒質の透磁率である。一般的に電磁波が光である場合、磁場の振幅は小さく、その振動数は大きいため、物質の応答は磁場の変化に追従することができない。従って、このような場合には物質の透磁率 μ は真空の透磁率 μ_0 と等しい—すなわち非透磁率 μ_r が 1 である—と近似できる。このことを踏まえて式 (3.15) を変形すると、

$$\mathcal{H} \simeq \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\mu_0}} \sqrt{\mu_r} \mathcal{E}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi)] \quad (3.17)$$

$$= n \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \mathcal{E}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi)] \quad (3.18)$$

となる。ここで、

$$n \equiv \sqrt{\frac{\epsilon \mu}{\epsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (3.19)$$

を用いた。但し、 ϵ_0 および ϵ_r は真空の誘電率と媒質の比誘電率である。

3.3.2 媒質中における電磁波の伝搬を表す特性行列

Figure 3.5 のように、電磁波が任意の媒質に入射し、伝搬する場合を考える [2]。このとき、媒質中における光の分散関係は以下のように書ける。

$$\omega = vk = \frac{ck}{n} \quad (3.20)$$

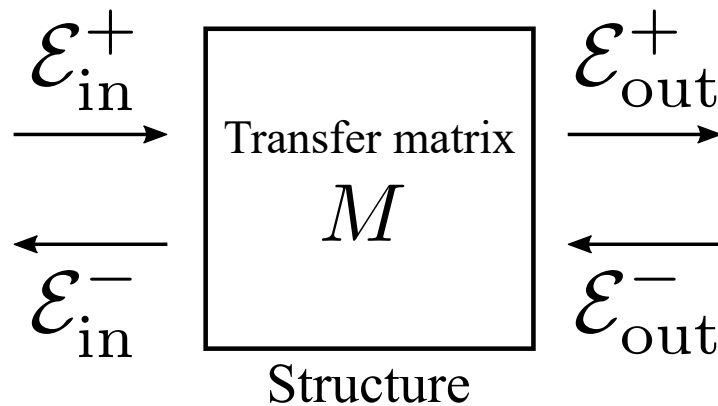


Figure 3.4 The optical structure with the transfer matrix M and the propagating electric fields.

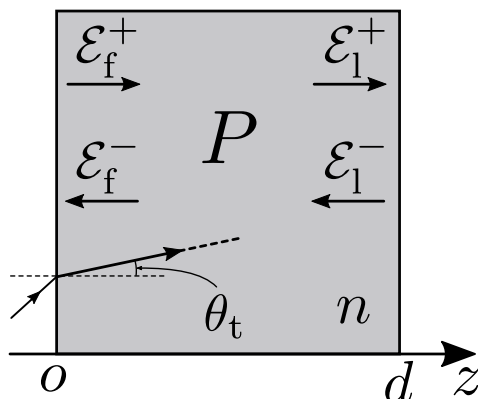


Figure 3.5 The electric fields propagating in the media with transfer matrix P .

ω , v , k , n は光の角周波数, 媒質中における光の速度と波数, および媒質の屈折率である. この式を変形し, 媒質中における光の波数を求めると,

$$k = \frac{n\omega}{c} = n \frac{2\pi}{\lambda} = nk_0 \quad (3.21)$$

となり, 媒質中の光の波数は真空中光の波数 k_0 の n 倍となることが分かる.

次に, 媒質中における電磁波の波数 \mathbf{k} が媒質に対する面内方向成分 k_x と, k_x に対して垂直な成分 k_z で構成されているとすると, これらは真空中における波数ベクトルの大きさ $|\mathbf{k}_0|$ を用いて以下のように書ける.

$$\begin{aligned} k_z &= |\mathbf{k}| \cos \theta_t = n|\mathbf{k}_0| \cos \theta_t, \\ k_x &= |\mathbf{k}| \sin \theta_t = n|\mathbf{k}_0| \sin \theta_t. \end{aligned} \quad (3.22)$$

これを用いて媒質中における電磁波の電場成分は以下のような式で書き表される [2].

$$\mathcal{E} = [\mathcal{E}_+ \exp(ik_z z) + \mathcal{E}_- \exp(-ik_z z)] \exp(i\omega t + ik_x x) \quad (3.23)$$

Figure 3.5 のような厚さ d , 屈折率 n の媒質中における光電場を考える [2]. $z=0$ における右向き電場を \mathcal{E}_f^+ , 左向き電場を \mathcal{E}_f^- , $z=d$ における右向き電場を \mathcal{E}_1^+ , 左向き電場を \mathcal{E}_1^- とする. 式 (3.22) および式 (3.23) を踏まえると, 厚さ d の媒質中を電磁波が伝搬する際の位相の変化は次のように書ける.

$$\begin{aligned} k_z d &= n_2 |\mathbf{k}_0| d \cos \theta_t, \\ k_x d &= n_2 |\mathbf{k}_0| d \sin \theta_t \end{aligned} \quad (3.24)$$

以上を踏まえると, このような媒質における光電場の伝搬を表す特性行列 P は,

$$P = \begin{pmatrix} \exp(-n_2 |\mathbf{k}_0| d \cos \theta_t) & 0 \\ 0 & \exp(n_2 |\mathbf{k}_0| d \cos \theta_t) \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

となり，この特性行列は以下の式を満たす．

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_f^+ \\ \mathcal{E}_f^- \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} \mathcal{E}_1^+ \\ \mathcal{E}_1^- \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

3.3.3 媒質界面における電磁波の伝搬を表す特性行列

Figure 3.6 に示すように，屈折率 n_1 , n_2 を持つ 2 つの材料の界面を単色平面波が伝搬する場合を考える [2]．電磁波の偏光は Figure 3.6 (a) において S 偏光，(b) において P 偏光となっている．

まず，S 偏光の場合について考える．電場・磁場の境界面に対して平行な成分は $z = 0$ において連続とならなければならない．従って，境界面における電場の境界条件は，

$$\mathcal{E}_1^+ + \mathcal{E}_1^- = \mathcal{E}_2^+ + \mathcal{E}_2^-, \quad (3.27)$$

磁場の境界条件は，

$$n_1 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (\mathcal{E}_1^+ - \mathcal{E}_1^-) \cos \theta_1 = n_2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (\mathcal{E}_2^+ - \mathcal{E}_2^-) \cos \theta_2 \quad (3.28)$$

と表される．これを行列を用いて表すと，

$$D_1 \begin{pmatrix} \mathcal{E}_1^+ \\ \mathcal{E}_1^- \end{pmatrix} = D_2 \begin{pmatrix} \mathcal{E}_2^+ \\ \mathcal{E}_2^- \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

となる．ここで行列 D_j ($j = 1$ or 2) は，

$$D_j = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_j \cos \theta_j & -n_j \cos \theta_j \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

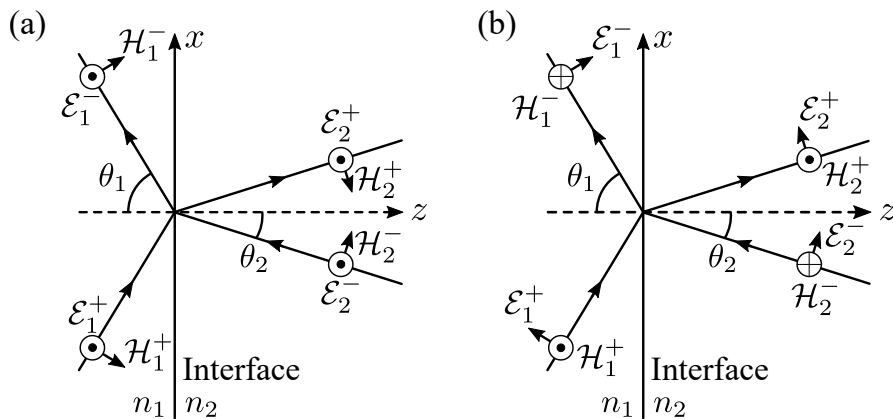


Figure 3.6 (a) The S- and (b) P-polarized electric fields propagating the interface of media.

と書ける．従って，S 偏光における媒質 1 と媒質 2 の界面における特性行列 D_{12} は， D_1 および D_2 を用いて，

$$D_{12} = D_1^{-1} D_2 \quad (3.31)$$

と定義される [2]．

次に，P 偏光の場合について考える．S 偏光の時と同様に境界面における電場と磁場の境界条件を考えると，

$$(\mathcal{E}_1^+ + \mathcal{E}_1^-) \cos \theta_1 = (\mathcal{E}_2^+ + \mathcal{E}_2^-) \cos \theta_2, \quad (3.32)$$

$$n_1 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (\mathcal{E}_1^+ - \mathcal{E}_1^-) = n_2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (\mathcal{E}_2^+ - \mathcal{E}_2^-) \quad (3.33)$$

と表される．S 偏光の場合と同様に考えると，式 (3.29) における D_j は，

$$D_j = \begin{pmatrix} \cos \theta_j & \cos \theta_j \\ n_j & -n_j \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

となる．これを式 (3.31) に代入することで P 偏光における媒質界面に対する特性行列 D_{12} を定義することができる [2]．

3.3.4 多層膜構造における特性行列と理論計算

Figure 3.7 に示すように，多層膜構造に対して電磁波が入射する場合を考える [2]．このときの各境界面における屈折角 θ_{tj} ($j = 1, 2, 3$) は，Snell の法則を繰り返し用いることにより，入射媒質—例えば基板—の屈折率 n_0 と薄膜の屈折率 n_j により，

$$\theta_{tj} = \sin^{-1} \left(\frac{n_0}{n_j} \sin \theta_{\text{in}} \right) \quad (3.35)$$

と書くことができる．ここで θ_{in} は最初の薄膜—1 番の媒質—に対する入射角を表す．こうして求めた屈折角を式 (3.25) および式 (3.31) に適用し，求めた特性行列を掛け合わせ

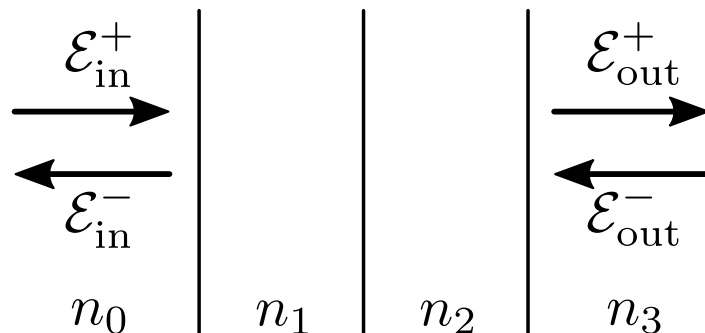


Figure 3.7 The electric fields propagating the multilayer structure.

ること多層膜全体の特性行列を求めることができる。例えば、Figure 3.5 のように薄膜 1, 2 が媒質 0 と媒質 3 に挟まれた構造の特性行列 M は、

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = D_0^{-1} D_1 P_1 D_1^{-1} D_2 P_2 D_2^{-1} D_3 \quad (3.36)$$

と書くことができる [2].

薄膜の特性行列から反射率や透過率、構造内部における電場分布等の情報を計算することができる。Figure 3.5 に示した構造を例にして考える。構造の左側から光を入射させる場合、媒質 3 において左側に進行する電磁波は存在しないはずである。従って、式 (3.13) において $\mathcal{E}_{out}^- = 0$ として計算すれば、振幅反射率 \mathcal{R} と振幅透過率 \mathcal{T} を求めることができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{R} &= \frac{\mathcal{E}_{in}^-}{\mathcal{E}_{in}^+} = \frac{M_{21}}{M_{11}}, \\ \mathcal{T} &= \frac{\mathcal{E}_{out}^+}{\mathcal{E}_{in}^+} = \frac{1}{M_{11}} \end{aligned} \quad (3.37)$$

となる [2].

振幅反射率および振幅透過率からエネルギー反射率 R およびエネルギー透過率 T を計算するためには、光強度 I を計算する必要がある。光強度は Poynting ベクトル \mathbf{S} とビームスポット面積 a を用いて以下のように表される。

$$I = a \cdot |\overline{\mathbf{S}}| = a |\overline{\mathcal{E} \times \mathcal{H}}| = an \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}|^2 \quad (3.38)$$

ここで式 (3.18) を用いた。Figure 3.8 のように多層膜に入射する光ビームを考えればビーム面積についても幾何的に計算できる。すなわち、入射光の強度 I_i 、反射光の強度 I_r 、屈折光の強度 I_t は、 a_i 、 a_r 、 a_t をそれぞれ入射光、反射光、屈折光のビームスポット面積として、

$$\begin{aligned} I_i &= a_i n_1 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}_i|^2 = a_0 \cos \theta_i n_1 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}_i|^2 \\ I_r &= a_r n_1 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}_r|^2 = a_0 \cos \theta_r n_1 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}_r|^2 = a_0 \cos \theta_i n_1 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}_r|^2 \\ I_t &= a_t n_2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}_t|^2 = a_0 \cos \theta_t n_2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}_t|^2 \end{aligned} \quad (3.39)$$

と求められる。ここで a_0 は界面におけるビーム面積を表す。これらの式は多層膜の場合でも同様に成り立つ。従って、エネルギー反射率および透過率は式 (3.37) および式 (3.39)

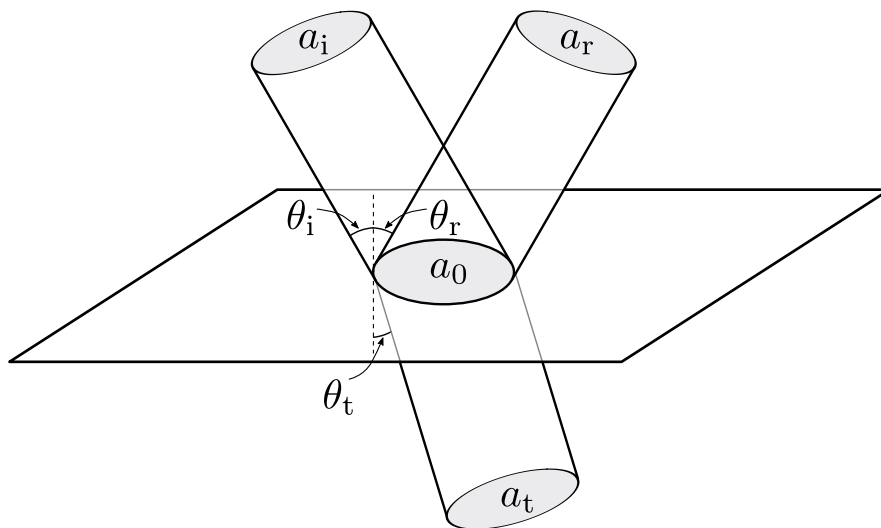


Figure 3.8 The illustration of the spot size of the light beam propagating the interface of media.

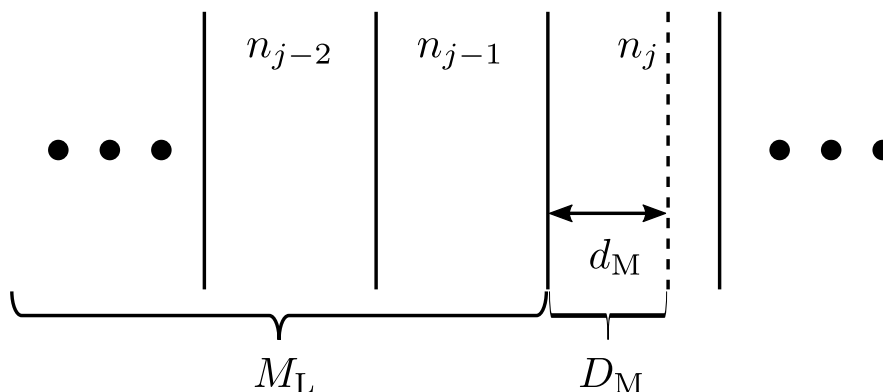


Figure 3.9 The multilayer structure and transfer matrix at any point in it.

を用いて,

$$R = |\mathcal{R}|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.40)$$

$$T = \frac{n_{\text{out}} \cos \theta_{\text{out}}}{n_{\text{in}} \cos \theta_{\text{in}}} |\mathcal{T}|^2 = \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.41)$$

と書くことができる [2].

次に、構造内部の電場分布について考える。Figure 3.9 のように、多層膜構造中の任意の地点における特性行列を考える。この地点における特性行列 $M(z)$ は以下のように求められる。まずこの地点よりも左側に存在する境界面の内、最も左側に位置する境界面までの特性行列 M_L を求める。さらに M_L に対して、屈折率 n_j の媒質中を境界面からこ

の地点までの距離 d_j だけ伝搬した場合の特性行列 D_j を掛ければよい。反射・透過スペクトルを考える場合と異なり、構造内部においては左側に進む光が存在する。従って、この地点における入射電場強度に対する膜内電場強度の倍率 $G(z)$ を求めようとする場合、 \mathcal{E}_{out} は膜内で左に進む電場に相当し、ゼロにはならない。すなわち、求める $G(z)$ は右側に進む光電場の倍率 $G^+(z)$ と左側に進む光電場の倍率 $G^-(z)$ の和となる。このとき、 $G^+(z)$ および $G^-(z)$ は式 (3.13) より、以下のように求められる。

$$\begin{aligned} G^+(z) &= \frac{M_{22}(z) - \mathcal{R}M_{12}(z)}{M_{11}(z)M_{22}(z) - M_{12}(z)M_{21}(z)} \\ G^-(z) &= \frac{\mathcal{R}M_{11}(z) - M_{21}(z)}{M_{11}(z)M_{22}(z) - M_{12}(z)M_{21}(z)} \end{aligned} \quad (3.42)$$

また、 $G(z) = G^+(z) + G^-(z)$ を構造内の各地点で求めることで構造内の複素電場分布を求めることができる。この時、モード体積は、式 (2.4) より、

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{\int_V \epsilon(\mathbf{r}) |\mathcal{E}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}^3}{(\epsilon(\mathbf{r}) |\mathcal{E}(\mathbf{r})|^2)_{\text{MAX}}} \\ &= a_m \frac{\int_z \epsilon(z) |G(z)|^2 dz}{(\epsilon(z) |G(z)|^2)_{\text{MAX}}} \\ &= a_m(z) \frac{\int_z n^2(z) |G(z)|^2 dz}{(n^2(z) |G(z)|^2)_{\text{MAX}}} \end{aligned} \quad (3.43)$$

と表される。このとき $\mu_r \simeq 1$ として $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \simeq \sqrt{\epsilon_r}$ を利用した。 a_m は光電場が広がっている面積を表す。

$$a_m = \frac{\int_S \epsilon(\mathbf{r}) |\mathcal{E}(\mathbf{r})|^2 dx dy}{(\epsilon(\mathbf{r}) |\mathcal{E}(\mathbf{r})|^2)_{\text{MAX}}} \quad (3.44)$$

Fabry-Pérot における光の閉じ込めは平面鏡に対して垂直な z 方向のみに限定される。従って、 x 方向、 y 方向に関して光は共振器構造の影響を受けないと仮定すれば、式 (3.43) における a_m は共振層が同じ媒質で構成される Fabry-Pérot 共振器においては大きな差がないと考えることができる。従って、モード体積 V_m を a_m で除した値を比較すればモード体積を概算的に比較することができると考えられる。

3.4 1次元フォトニック結晶

3.4.1 フォトニック結晶

電子や光が粒子性と波動性という相反する2つの性質を併せ持つことは20世紀初頭の量子力学の発展により明らかになった。固体のバンド構造は量子力学から得られる結果として広く知られている。すなわち、固体中においては電子が存在し得る許容帯と存在する

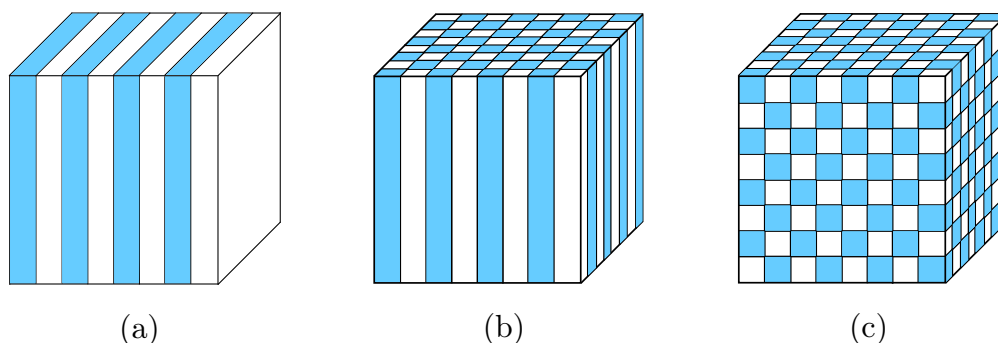


Figure 3.10 The illustration of the (a) one-, (b) two-, and (c) three-dimensional photonic crystals. The domains filled with different colors have different refractive index.

ことが許されない禁制帯（バンドギャップ）が交互に繰り返される。周期ポテンシャルにより電子の波が Bragg 反射することにより電子が存在できない禁制帯が形成されるのである。

一方で 1987 年に Yablonovitch によりフォトニック結晶（Photonic Crystal: PC）という概念が提唱された [4]。PC とは誘電率—すなわち屈折率—の異なる物質を電磁波の波長程度のスケールで周期的に配置した構造である。電磁波が Maxwell 方程式により表される電磁波としての性質を持つことは古典論による成果としてよく知られている。電場に対する物質の抵抗を示す量である誘電率を周期的に変化させることで、電磁波に対する周期ポテンシャルを作り出し、光伝播に対するエネルギーバンド構造を実現することができる。このような構造が「光に対する結晶」すなわちフォトニック結晶にあたりと考えたのである。

Figure 3.10 に示すように、PC は誘電率分布の次元により (a) 1 次元 [4–7]、(b) 2 次元 [8,9]、(c) 3 次元 [10,11] に分類することができ、それぞれ 1 次元、2 次元、3 次元に渡って光伝搬を制御することができる。一般的には、1 次元フォトニック結晶 (1DPC) は分布 Bragg 反射鏡 (Distributed Bragg Reflector, 誘電体多層膜ミラー) として知られており、レーザー光源用の高反射率ミラーとして用いられる。また、多層膜の光学膜厚を適切に制御することで負の屈折率分散を持つミラーを作製することができる [5,7]。このミラーは、超短パルスレーザーにおけるパルス幅と平均パワーの両方を維持したままレーザー光を制御することができる光学素子として利用されている。また、屈折率の周期性を乱す欠陥層を導入することで、欠陥層に光の局在モードが生じ、1DPC は微小共振器として振舞うことが知られている [4–6]。さらに、2 次元、3 次元フォトニック結晶を利用するとサブ μm オーダーの光導波路や高 Q 値の光共振器を作製ことができ、これらの構造を利用した光情報処理デバイスの実現に向けて盛んに研究が行われている [8–12]。この内、本研究では作製が容易な 1DPC を試料として用いた。

3.4.2 1次元フォトニック結晶の透過・反射スペクトル

1DPC は異なる屈折率を有する材料薄膜を，その膜厚と屈折率の積（光学膜厚）が関与する光の波長程度になるように繰り返し配置することにより作製される．光伝播に対する禁制帯（PBG; Photonic Band Gap）はそれぞれの薄膜の光学膜厚により決定される．

Figure 3.10(a) のように 2 種類の物質により形成される 1DPC を考える．それぞれの薄膜の屈折率を n_A , n_B ，膜厚を d_A , d_B とすると，光が垂直入射したときには，

$$n_A d_A = n_B d_B = \frac{\lambda_1}{4} \quad (3.45)$$

という関係を満たす任意の波長 λ_1 に対応するエネルギーが PBG の中心エネルギーとなる．転送行列法により計算した 1DPC の透過スペクトルおよび反射スペクトルを Figure 3.11 に示す．この時，高屈折率層の材料として TiO_2 ($n = 2.35$)，低屈折率層の材料として SiO_2 ($n = 1.46$) を仮定し， $\lambda_1 = 577 \text{ nm}$ (2.15 eV) に対して式 (3.45) を満たすよう，それぞれの膜厚を 61.3 nm , 98.7 nm とした．1DPC は高屈折率層と低屈折率層を 1 組として 5 周期 10 層の繰り返し構造を持ち，光は高屈折率層から入射とした．Figure 3.11 において，ほとんどの光が透過することができる光伝搬に対する許容帯 (PB; Photonic Band) と，ほとんど光が透過せずに反射される PBG が形成されていることがわかる．波長 λ_1 の光は薄膜界面で起こる Bragg 反射により 1DPC 内部に進入することができない．すなわち，光伝搬に対するエネルギーバンド構造の起源となっているのは固体結晶中における電子波の場合と同様に，電磁波の Bragg 反射なのである．PBG

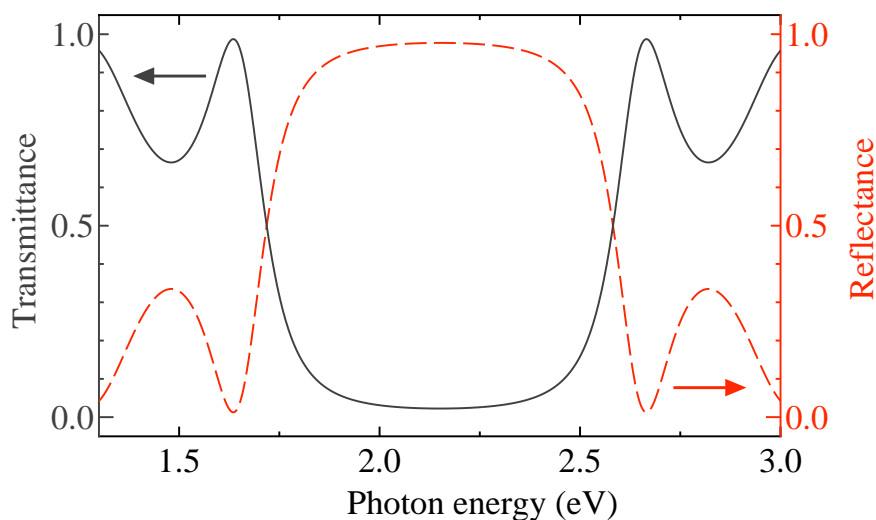


Figure 3.11 The transmission (solid line) and reflection spectrum (dashed line) of the one dimensional photonic crystal theoretically calculated by the transfer matrix method.

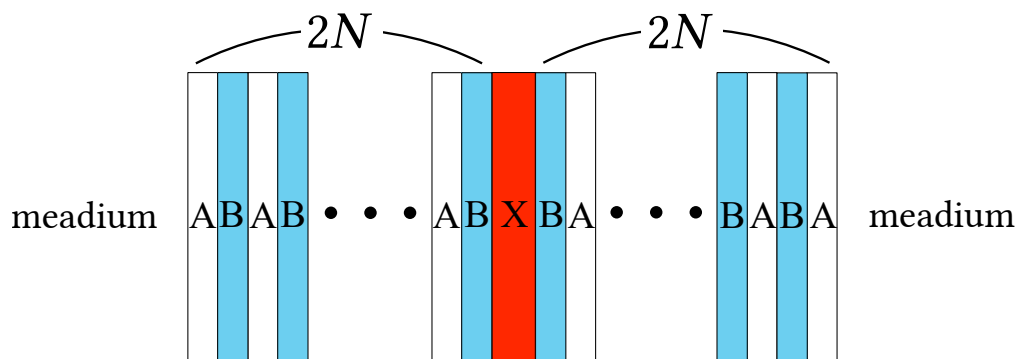


Figure 3.12 The structure of a one-dimensional photonic crystal containing the defect layer.

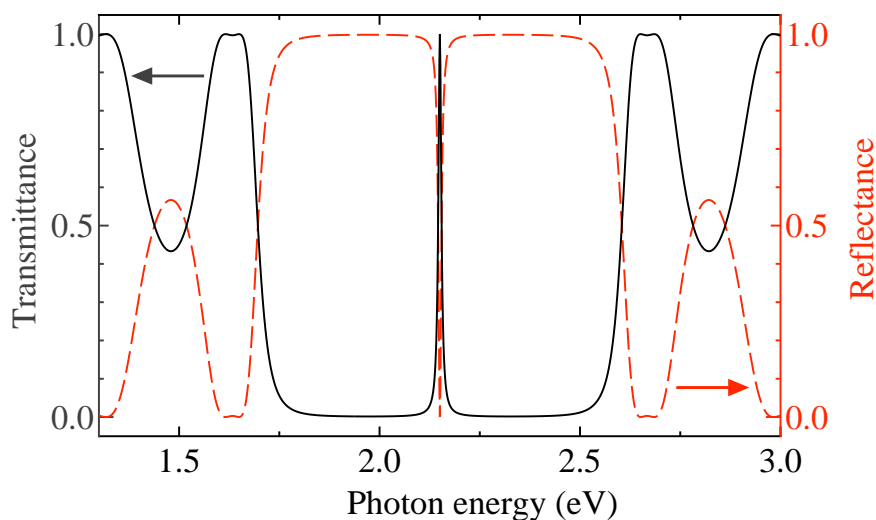


Figure 3.13 The transmission (solid line) and reflection spectrum (dashed line) of the one dimensional photonic crystal containing the defect layer theoretically calculated by the transfer matrix method.

に相当する波長を有する光は 1DPC 中に入ることができず反射されるため、1DPC は特定の波長帯域に対する高反射率のミラーとして振舞うことが知られている。

次に Figure 3.12 のように、 $2N$ 層で構成される 1DPC を向かい合わせに配置し、その間に欠陥層 X を導入する場合を考える。このとき、各層の光学膜厚が任意の光の波長 λ_1 に対して次の式のような関係を持つように各層の膜厚を設定する。

$$n_A d_A = n_B d_B = \frac{\lambda_1}{4}, \quad n_X d_X = \frac{\lambda_1}{2} \quad (3.46)$$

Figure 3.11 を計算する際に仮定した 10 層 5 周期の 1DPC を欠陥層を挟んで向かい合わせに配置した構造に関して、透過スペクトルおよび反射スペクトルを転送行列法により計算し、Figure 3.13 に示す。なお、欠陥層は高屈折率層に挟まれており、その屈

折率は $n_X = 1.5$, 膜厚は $d_X = 192$ nm であると仮定した. この欠陥層の光学膜厚は $\lambda_1 = 577$ nm (2.15 eV) の半波長に対応する. PBG 中の λ_1 において透過ピークが形成されていることが分かる. これは 1DPC に周期性を乱すような層 (欠陥層) を導入すると, PBG において特定のモードの光の存在が許容されるようになることを示している. すなわち光の局在準位が生じ 1DPC は微小共振器として振舞う. このことは電子のバンド理論において不純物元素をドーピングし静電ポテンシャルの周期性を乱した際に禁制帯中に不純物準位が出現しそのエネルギーにキャリアが局在する現象に対応する. なお, 透過スペクトルおよび反射スペクトルにおける共振モードの Q 値は 243 であった.

3.4.3 1次元フォトニック結晶内部における電場分布

転送行列法により 1DPC 内部における電場の強度分布を計算することができる. 第 3.4.2 項で取り扱った欠陥層を含む 1DPC と同様の構造における電場強度分布 $G(z)$ の 2 乗を式 (3.43) により計算し, Figure 3.14 に示す. 電場は欠陥層だけではなく 1DPC 全体に広がっている. これは 1DPC 反射鏡が多重反射を利用することで高い反射率を実現するためであると考えられる. 一方, 後述の第 3.5 節の結果と比較すれば, 1DPC は透過型の金属鏡微小共振器と比べて Q が大きく, 共振モードの減衰寿命 κ が小さくなると予想される. 従って 1DPC 微小共振器は遷移双極子モーメント $|\mu_{du}|$ や分子数 N が小

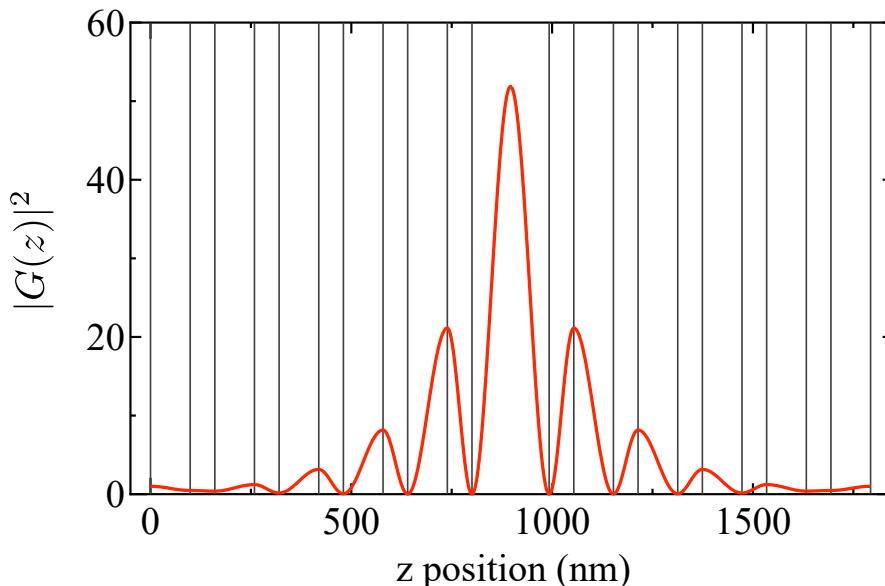


Figure 3.14 The thick solid line indicates the theoretically calculated distribution of $|G(z)|^2$ which is the square of the magnification of the electric field in the one-dimensional photonic crystal microcavity to the incident electric field. The thin solid lines indicate the interfaces of each layer.

さく、 g をそれほど大きくできない物質系において強結合を観測するために適した構造であると考えられる。

3.5 金属微小共振器

3.5.1 金属の光物性

平坦な金属膜が高品位な鏡として振舞うことはよく知られた事実であり、金属鏡は日常的に目にする機会が最も多い光学鏡である。金属のこのような性質は金属中の自由電子の運動が電磁波の電場を打ち消すために金属中に電磁波が侵入できなくなることを示している。このことを考察するための最も簡単なモデルが Drude モデルである [13,14]。

金属中の自由電子が光電場のエネルギーにより強制振動させられる場合を考える [13–15]。基本的に自由電子は固体中で束縛されることなく自由に動き回ることができるが、いずれ重い原子核と衝突して散乱される。この時、電子が散乱されるまでの平均時間を τ とすると、このような系における電子の運動方程式は、

$$m\ddot{\mathbf{r}} + \frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{r}} = \sqrt{fe}\mathcal{E} \quad (3.47)$$

と書ける。ただし、 \mathbf{r} , m , f , e , \mathcal{E} はそれぞれ、電子の位置、電子の質量、振動子強度、素電荷量、光電場である。左辺第 1 項は加速力、第 2 項は散乱による減衰、右辺は電場による強制力を表す。光電場によって作り出される分極密度 \mathbf{P} は、以下の式で表現できる [15]。

$$\mathbf{P} = N\sqrt{fe}\mathbf{r} \quad (3.48)$$

ここで N は電子密度で、 $N\sqrt{fe}$ は実効的な電荷量の密度を表している。分極密度が電磁場と同じ周波数成分を持つと仮定すると、光電場と電子の位置はそれぞれ $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp(-i\omega t)$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 \exp(-i\omega t)$ と書ける [16]。ここで、 \mathcal{E}_0 および \mathbf{r}_0 は光電場および電子による振動の振幅を表す。これらを式 (3.47) に代入し、 \mathbf{r}_0 について解くと、

$$\mathbf{r}_0 = -\frac{\sqrt{fe}\mathcal{E}_0}{m\omega(\omega + i\tau^{-1})} \quad (3.49)$$

となり、電子位置 \mathbf{r} は、

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 \exp(-i\omega t) = -\frac{\sqrt{fe}}{m\omega(\omega + i\tau^{-1})}\mathcal{E} \quad (3.50)$$

と表すことができる。これを式 (3.48) に代入して、電束密度 \mathbf{D} の定義

$$\mathbf{D} = \tilde{\epsilon}_r \epsilon_0 \mathcal{E} = \epsilon_0 \mathcal{E} + \mathbf{P} \quad (3.51)$$

と比較すれば複素比誘電 $\tilde{\epsilon}_r$ を以下のように求めることができる [13, 15].

$$\tilde{\epsilon}_r = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{f}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} = 1 - \frac{f\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} \quad (3.52)$$

ここで,

$$\omega_p \equiv \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}} \quad (3.53)$$

はプラズマ周波数と呼ばれる [13]. 求めた比誘電率から式 (3.19) を用いて複素屈折率を求めることができる. 前述のように光学領域における非透磁率は 1 と近似できることを考慮すれば, 複素屈折率 \tilde{n}_M は以下のように書くことができる.

$$\tilde{n} \simeq \sqrt{\tilde{\epsilon}_r} = \left(1 - \frac{f\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.54)$$

求めた複素屈折率から光のエネルギー反射率を求める. 空気と金属の界面に光が垂直入射する場合を考える. 空気に光が入射する場合の特性行列を D_A , 金属に光が入射する場合の特性行列を D_M とすると, これらは第 3.3.3 項より,

$$D_A = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad D_M = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \tilde{n}_M & -\tilde{n}_M \end{pmatrix} \quad (3.55)$$

と書くことができる. したがって界面における光の伝搬を表す特性行列は,

$$D_A^{-1} D_M = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \tilde{n}_M & 1 - \tilde{n}_M \\ 1 - \tilde{n}_M & 1 + \tilde{n}_M \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

となる. これを式 (3.40) に適用することでエネルギー反射率 R を求めると,

$$R = \left| \frac{1 - \tilde{n}_M}{1 + \tilde{n}_M} \right|^2 \quad (3.57)$$

となる. 式 (3.54) および式 (3.57) を用いて金属表面における反射率の光子エネルギー依存性を求め, Figure 3.15 に示す. この時, プラズマ周波数は $\omega_p = 2.91$ PHz, 電子の散乱時間は $\tau = 31.1$ THz とした [17]. プラズマ周波数よりも低エネルギー側で反射率がほぼ 1 となり, 金属表面が良質な鏡として働くことが分かる. このような金属表面における光反射は光が入射した際に金属中に振動電場が形成され, この電場を打ち消す方向に自由電子が加速度運動することによる. 加速度運動する自由電子は光電場と逆向きの電気分極としてふるまうので, 電場は遮蔽され光は金属中にほとんど侵入することができず, 反射されることになる.

Drude モデルは金属の基本的な光物性を理解する上で有用ではあるが, 非常に単純化されたモデルである. 例えば, 実際の金属においては自由電子による吸収の他にバンド構

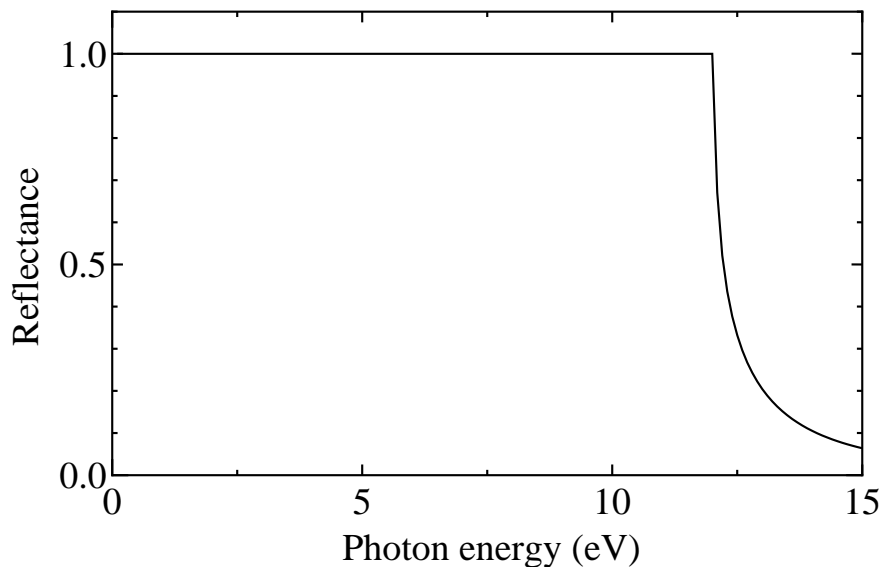


Figure 3.15 The reflection spectrum of the metal theoretically calculated by Drude model described in equation (3.54) and equation (3.57).

造による吸収帯が存在する [13, 14]. このような吸収帯について考えるには Lorentz モデルを用いるとよい [14–16]. Lorentz モデルは誘電体の光学応答を扱う際によく用いられるモデルである. 誘電体中の電子は金属中の自由電子のように固体中を自由に動き回ることとはできず, 静電引力によって原子核に束縛される. このような場合の運動方程式は式 (3.47) に復元力の項を加えることで以下のように得られる [15].

$$m\ddot{\mathbf{r}} + \frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{r}} + m\omega_0^2\mathbf{r} = \sqrt{fe}\mathcal{E} \quad (3.58)$$

これは Lorentz モデルにおける基本的な運動方程式で, 左辺第 3 項が復元力に対応する項である. なお, ω_0 は吸収帯の中心周波数である. Drude モデルのときと同様に, 光電場と電子の位置が $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \exp(-i\omega t)$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 \exp(-i\omega t)$ と書けるとすると, \mathbf{r}_0 は以下のように求められる.

$$\mathbf{r}_0 = -\frac{\sqrt{fe}\mathcal{E}_0}{m(\omega^2 - \omega_0^2 + i\tau^{-1}\omega)} \quad (3.59)$$

従って, 電子の位置 \mathbf{r} は,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 \exp(-i\omega t) = -\frac{\sqrt{fe}}{m(\omega^2 - \omega_0^2 + i\tau^{-1}\omega)}\mathcal{E} \quad (3.60)$$

となる. これを式 (3.48) に代入して, 式 (3.51), 式 (3.53) を用いると, 複素比誘電 $\tilde{\epsilon}_r$ は,

$$\tilde{\epsilon}_r = 1 - \frac{f\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\tau^{-1}\omega} \quad (3.61)$$

と求められる。従って複素屈折率 \tilde{n} は,

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}_r} = \left(1 - \frac{f\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\tau^{-1}\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.62)$$

となる [15,16].

以上の計算を踏まえると、金属の複素屈折率は自由電子による光学応答とバンド構造による寄与を足し合わせた以下のような式で表現される [14].

$$\tilde{n} = \left[1 - \frac{f\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} - \sum_j \frac{f_j\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_j^2 + i\tau_j^{-1}\omega} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.63)$$

ここで、 ω_j , τ_j , f_j は j 番目のバンド吸収帯の中心周波数、散乱時間、振動子強度である。

3.5.2 金属微小共振器における透過・反射スペクトル

第 3.4 節では光学薄膜を形成するための材料として SiO_2 や TiO_2 などの可視光に対する透明媒質を想定していた。一方、金属材料を用いて光学薄膜を形成する場合、金属の大きな消衰係数を反映して透明材料に比べて分散が大きくなる。そこで、先行文献 [18,19] において測定された屈折率と消衰係数が、式 (3.63) の実部と虚部によって表現できると仮定して、フィッティングを行った。このとき、可視光域には顕著なバンド吸収帯が 1 つだけ存在することを考慮して、式 (3.63) 中の Lorentz 関数は 1 つであると設定した。これにより任意の光子エネルギーにおける光学定数を求めることが可能になる。こうして得た屈折率と消衰係数を利用して転送行列法による理論計算を行った。

まず、先行文献 [18,19] における実験値とフィッティングの結果を Figure 3.16 に示す。両者はよく一致しており、このエネルギー帯域においてフィッティング結果をシミュレーションに用いることが妥当であることがわかる。これらの値を用いて、厚み 20 nm の 2 枚のアルミニウム薄膜で、160 nm の膜厚を持つ屈折率 $n = 1.5$ の誘電体薄膜を挟み込んだ微小共振器構造の透過スペクトルおよび反射スペクトルを計算した。結果を Figure 3.17 に示す。式 (3.4) より、 $\lambda/2$ モードは 2.58 eV 近傍に形成されると予想される。しかし、1DPC の場合と異なり計算したスペクトルにおける共振モードは 2.15 eV 近傍に位置し、共振層の膜厚から予測される 2.58 eV よりも低エネルギー側にずれている。これは金属鏡面における反射の際の光の位相変化が正確に π となっていないためで、金属薄膜中に対する光の染み込みがあることによる。正確な共振器長を計算するためには鏡面反射によって光が受ける位相変化 ϕ だけではなく、金属鏡内部を伝搬する光の位相変化を考慮する必要がある。特に光が透過可能なほどに金属鏡が薄い場合には共振器内部の光は金属鏡外部まで染み出すことができる。このため、実効的な共振器長 L_{eff} の簡易

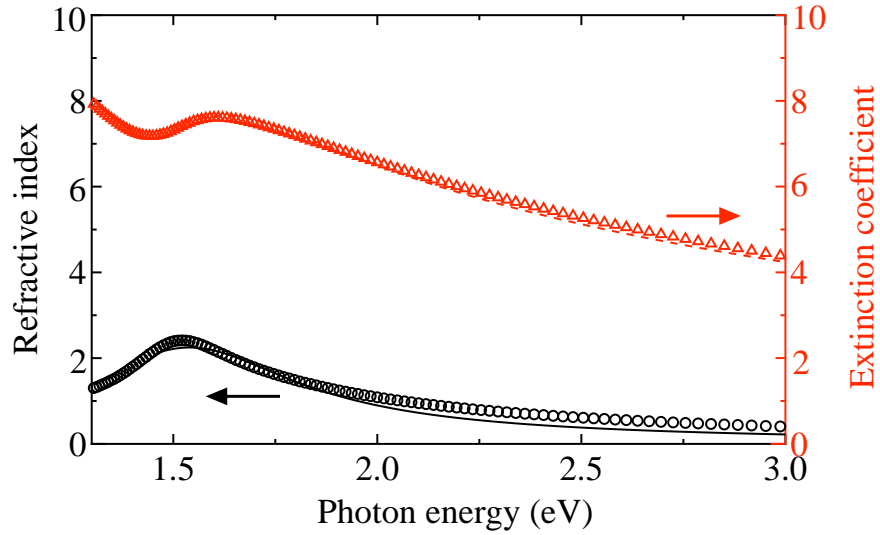


Figure 3.16 The refractive index (open circles) and the extinction coefficient (open triangle) of the aluminum reported in the literature. [18, 19] The solid line and dashed line are fitting curves for the refractive index and extinction coefficient utilizing equation (3.63).

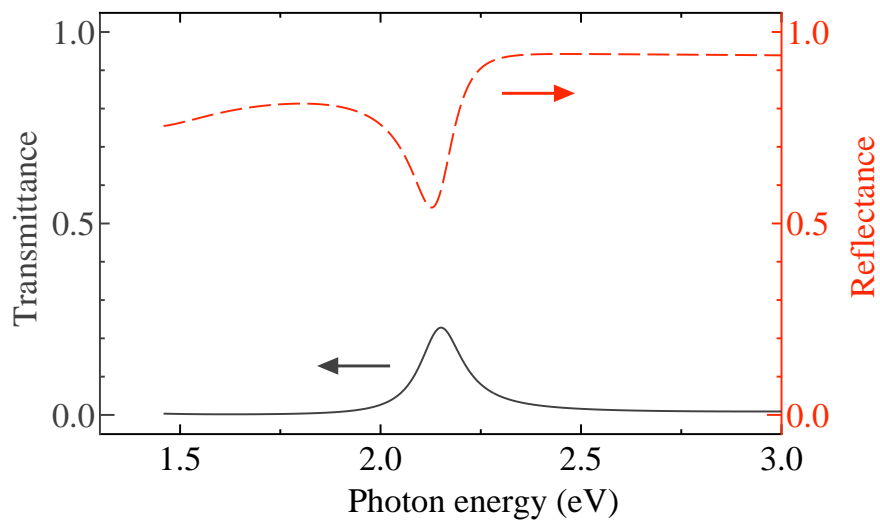


Figure 3.17 The transmission (solid line) and reflection spectrum (dashed line) of the Fabry-Pérot microcavity made of metal mirrors theoretically calculated by the transfer matrix method.

的な見積もりには以下のように共振層と金属鏡の実膜厚を足し合わせた式を用いればよい [20].

$$L_{\text{eff}} = n_c(L + L_{\text{FM}} + L_{\text{BM}}) \quad (3.64)$$

n_c , L_{FM} , L_{BM} はそれぞれ共振層の屈折率, 前側のミラーの膜厚, 後ろ側のミラーの膜厚である. なお, 透過スペクトル中の $\lambda/2$ モードにおける Q 値は 16.3 で, 1DPC よりも小さな値となった.

金属微小共振器においては 1DPC 微小共振器とは異なり PB が存在しないため, 2つの共振モードの間のエネルギー帯—すなわち, Free Spectral Range—のすべての領域が光に対するストップバンドとなる. 巨大な真空 Rabi 分裂を観測しようとする場合, 1DPC 微小共振器においては PBG 内のエネルギー幅よりも大きな共振モードの分裂を観測することはできない. 従って, 金属微小共振器の広いストップバンドは超強結合状態の観測の際に有利に働くことが指摘されている [21].

3.5.3 金属微小共振器内部における光強度

転送行列法を用いて金属共振器内部における光の強度分布を計算した. 第 3.4.3 項において計算した 1DPC 微小共振器の場合と同様に, 2.15 eV に $\lambda/2$ モードが位置するように, 共振層の屈折率を 1.5, 膜厚を 160 nm と設定した. なお, この光子エネルギーにおけるアルミニウム鏡の屈折率を 0.660, 消衰係数は 6.01 とした [18, 19]. すなわちアルミニウムの複素屈折率を $0.660 + 6.01i$ と仮定した. 計算した光子エネルギー 2.15 eV の光における強度分布を Figure 3.18 に示す. 金属鏡内部への電場の染み込みが存在するものの, 電場はほぼ共振層に局在しており, 第 3.4 節で扱った 1DPC と比べると小さなモード体積を実現できると考えられる. これは 1DPC 反射鏡と異なり, 金属鏡が多重反射を利用しないためであると考えられる. 一方で, 第 3.5.2 項で示したように透過型の金属鏡微小共振器は第 3.4 節で扱った金属微小共振器と比べて Q 値が小さく, 共振モードの減衰寿命 κ が大きくなると予想される. 従って透過型金属微小共振器は遷移双極子モーメント $|\mu_{\text{du}}|$ や分子数 N が大きく, g が必然的に大きくなるような物質系において, 大きな真空 Rabi 分裂を観測するのに適していると言える. 但し, 微小共振器の金属鏡の片方を厚くして反射率を高めることで Q 値を 1DPC 微小共振器と同程度まで増大させたという報告もある [22].

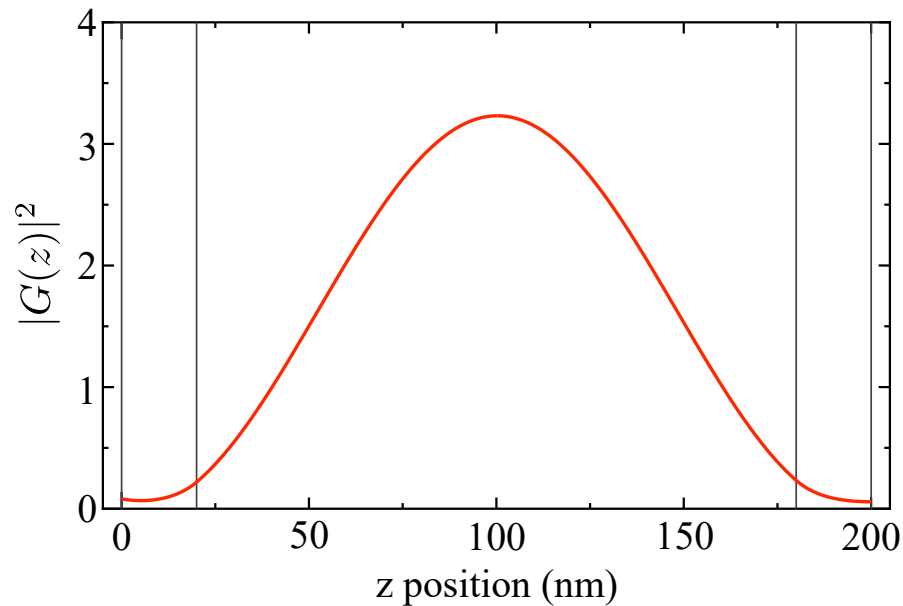


Figure 3.18 The thick solid line indicates the theoretically calculated distribution of $|G(z)|^2$ which is the square of the magnification of the electric field in the Fabry-Pérot microcavity made of metal mirrors to the incident electric field. The thin solid lines indicate the interfaces of each layer.

3.6 Fabry-Pérot 微小共振器におけるモード体積の反射鏡依存性

式 (3.43) により 1DPC 微小共振器および金属鏡微小共振器におけるモード体積の大小関係を見積もる。第 3.5.3 項で計算した構造と同様に、共振ピークが 2.15 eV に位置するいくつかの微小共振器に関して、光子エネルギー 2.15 eV における V_m/a_m をそれぞれ計算し比較してみる。後述するが、第 4.1 章で用いる 1DPC 微小共振器は 5 周期 10 層の 1DPC 反射鏡を 2 枚向かい合わせて配置し、欠陥層の膜厚を 3λ とした 1DPC 微小共振器であった。また、第 6 章では共振器長が $\lambda/2$ に相当するアルミニウム鏡微小共振器を用いた。そこでこれらの条件を満たしつつ共振ピークが 2.15 eV となる構造に関して V_m/a_m をそれぞれ計算し、比較した。後者は第 3.5 節で仮定した構造と同様であり、前者は第 3.4 節での計算に用いた構造において、欠陥層の膜厚を 1153 nm としたものである。他に、1DPC 微小共振器の作製方法を最適化した場合に実現され得るモード体積を金属鏡微小共振器におけるモード体積と比較するため、共振器長が $\lambda/2$ に対応する 1DPC 微小共振器における V_m/a_m も計算した。この時仮定した構造は第 3.4 節での計算に用いたものと同様である。さらに、2 枚の 1DPC 反射鏡の反射率を増加させた場合にモード

Table 3.1 The V_m/a_m of the several types of microcavities calculated by Eq.(3.43). 1DPC and MMC mean a one-dimensional photonic crystal and a microcavity made of Al mirrors, respectively.

Type of the cavity	Number of layers	Cavity length	V_m/a_m (nm)
1DPC	21	3λ	740
1DPC	21	$\lambda/2$	262
1DPC	25	$\lambda/2$	258
MMC	3	$\lambda/2$	98.9

体積がどのように変化するかを見積もるため、1DPC 反射鏡における周期を 1 ずつ増やし、25 層構造とした場合の V_m/a_m を求めた。

Table 3.1 に計算した V_m/a_m を示す。まず、21 層で構成された 1DPC 微小共振器において、共振器長が 3λ の場合と $\lambda/2$ の場合を比べると、後者の V_m/a_m は前者の約 2.8 倍小さいことがわかる。これは共振器長の減少に伴いモード体積が小さくなったものと解釈できるが、共振器長が $1/6$ となったのに対し、モード体積の減少はその半分以下に留まっている。これは欠陥層以外の鏡の部分にも電場が分布しており、共振器長を変化させても鏡部分における閉じ込めの状態は変わらないからであると考えられる。21 層で構成される微小共振器と 25 層で構成される $\lambda/2$ 微小共振器において V_m/a_m にほとんど差がないのも同様の理由で説明できる。すなわち、25 層で構成される 1DPC 微小共振器においては 1DPC 鏡の反射率が増加したため、21 層で構成される 1DPC 微小共振器に比べて閉じ込めが強くなる。一方で、1DPC 鏡の総数を 4 層増やしたことは鏡部分の厚みを増加させモード体積を増加させるよう作用する。これら 2 つの効果が互いを打ち消し合うことで、結果的に V_m/a_m はほとんど変化しなかったのだと考えられる。さらに、1DPC 微小共振器と金属鏡微小共振器の場合を比較する。金属鏡微小共振器における V_m/a_m は 3λ 1DPC 微小共振器の約 7.5 倍、 $\lambda/2$ 1DPC 微小共振器の 2.6 倍小さい。これは第 3.5.3 項でも述べたように、金属鏡は 1DPC 鏡と異なり多重反射を利用しないためであると考えられる。

以上より、金属鏡微小共振器は 1DPC 微小共振器に比べて大きな真空 Rabi 分裂エネルギーを実現できるポテンシャルを持つことがわかる。

3.7 Fabry-Pérot 共振器における共振モードのチューニング

第 2 章で示したような強結合あるいは超強結合状態における分散関係を測定するためには共振モードエネルギーか物質の遷移エネルギーのどちらかを変化させる必要がある。

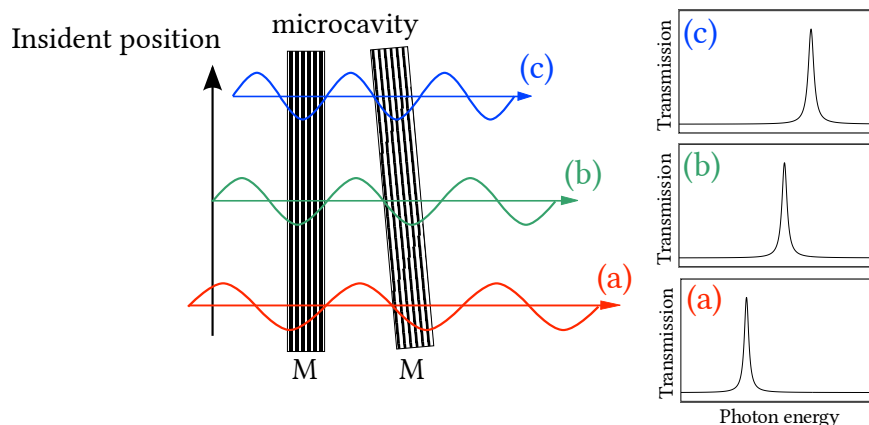


Figure 3.19 The illustration of the microcavity with the wedge-shaped cavity layer and the transmission spectra at each incident positions.

そこで Fabry-Pérot 型の微小共振器の共振モードをチューニングし、共振モードの波数を変化させることを考える。これには大きく分けて 2 つの方法がある。1 つは Figure 3.19 に示すように、共振層の膜厚がウェッジ状になるように共振器を作製し、測定光の入射位置を変化させることで共振層の実効的な膜厚を変化させ、共振モードエネルギーを変化させる方法である [23–25]。この場合、共振器を構成するミラー 2 枚を別々に作製し、どちらかのミラーの上に共振層を形成した上で、もう 1 枚のミラーを共振層を挟み込むようにして配置することで共振器を構成する。一方で、1 枚のミラーの上に共振層と他方のミラーを形成しモノシク構造を作製する場合、ウェッジ状の共振層を形成することは容易ではない。この場合には共振器に対する光の入射角度を変化させることで実効的な共振器長を変化させ、共振モードエネルギーを変化させる方法がしばしば用いられる。

まず、前者の方法について考える。共振層の厚みが完全にウェッジ状になっていると仮定する。この場合、共振層の膜厚は光の入射位置に依存して変化する。式 (3.1) より、共振層の膜厚を変化させることで共振モードの周波数およびエネルギーをチューニングすることができる。この時、共振モードのエネルギー E_c は入射位置の変化 ΔP の関数として以下の式で表せる。

$$E_c(\Delta P) = h \frac{c}{n_c} k_c(\Delta P) = h \frac{c}{n_c} \frac{m}{2(L_c(0) - \Delta P \tan(\theta_w))} \quad (3.65)$$

ここで、 h は Planck 定数、 c は真空中での光速、 n_c は共振層の屈折率、 $k_c(\Delta P)$ は各入射位置における光の波数、 $L_c(0)$ は初期入射位置における共振器長、 θ_w はウェッジの角度、 m は任意の定数である。このとき、定数 $m/2n_c$ を $L_c(0)$ 、 θ_w に組み入れ、新たな定数 $L_{cf}(0)$ 、 θ_{wf} を用いると式 (3.65) は単純化出来て、

$$E_c(\Delta P) = \frac{hc}{(L_{cf}(0) - \Delta P \tan(\theta_{wf}))} \quad (3.66)$$

となる．式 (3.66) によれば，共振器長が小さくなる方向に入射位置を移動させると共振モードが高エネルギー側にシフトする．このことは Figure 3.1 や式 (3.1) から直感的に理解できる．またこの式 (3.66) を式 (2.127) と比較すると，式 (3.66) における分母は光の波数に相当し，光の入射位置 ΔP と 光の波数 k は一対一で対応付けられることがわかる．すなわち，共振ピークエネルギーの光入射位置依存性を測定することは系の分散関係を測定することに相当する．

次に光の入射角度を変化させることで共振エネルギーをチューニングする後者の方法について考える．式 (3.22) より，媒質に対して光が斜入射する場合，その実効的な波数は媒質への入射角によって変化する．このことを考慮して共振モードエネルギーを計算すると，

$$\begin{aligned}
 E_c &= h \frac{c}{n_c} |\mathbf{k}| = h \frac{c}{n_c} \sqrt{k_z^2 + k_x^2} \\
 &= h \frac{c}{n_c} k_z \sqrt{1 + \frac{k_x^2}{k_z^2}} \\
 &= E_c(0) \sqrt{1 + \frac{\sin^2 \theta_{tc}}{\cos^2 \theta_{tc}}} \\
 &= E_c(0) (1 - \sin^2 \theta_{tc})^{-\frac{1}{2}} \\
 &= E_c(0) (1 - \sin^2 \theta_{tc})^{-\frac{1}{2}} \\
 &= E_c(0) \left(1 - \frac{n_0^2}{n_c^2} \sin^2 \theta_{in} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{3.67}
 \end{aligned}$$

となる．ここで， $E_c(0)$ ，および θ_{tc} はそれぞれ入射角度が 0° の場合の共振モードエネルギー，反射鏡と共振層の界面における屈折角である．計算過程で式 (3.22) および式 (3.35) を用いた．また，式 (3.22) より， $\theta_{in} = \theta_{tc} = 0$ の場合， $k_x = 0$ ， $|\mathbf{k}| = k_z$ となることを利用した．通常の実験条件では入射媒質は空気であるため， $n_0 = 1$ として良い．従って用いるべき式は，

$$E_c(\theta_{in}) = E_c(0) \left(1 - \frac{\sin^2 \theta_{in}}{n_c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{3.68}$$

となる．式 (3.68) によれば，入射角度を大きくすると共振モードは高エネルギー側にシフトする．このことを確かめるため，第 3.5.2 項と同様の構造において，入射光が S 偏光の場合と P 偏光の場合について，入射角度を変化させた場合の透過スペクトルのシミュレーションを行った．結果を Figure 3.20 に示す．どちらの偏光の場合でも入射角度を大きくすると共振モードが高エネルギー側にシフトしている．一方で入射光が P 偏光の場合の共振エネルギーの入射角度依存性は S 偏光の場合に比べて小さいことが読み取れる．このような現象は過去に実験的に観測されており，金属反射鏡におけるプラズモンとの相

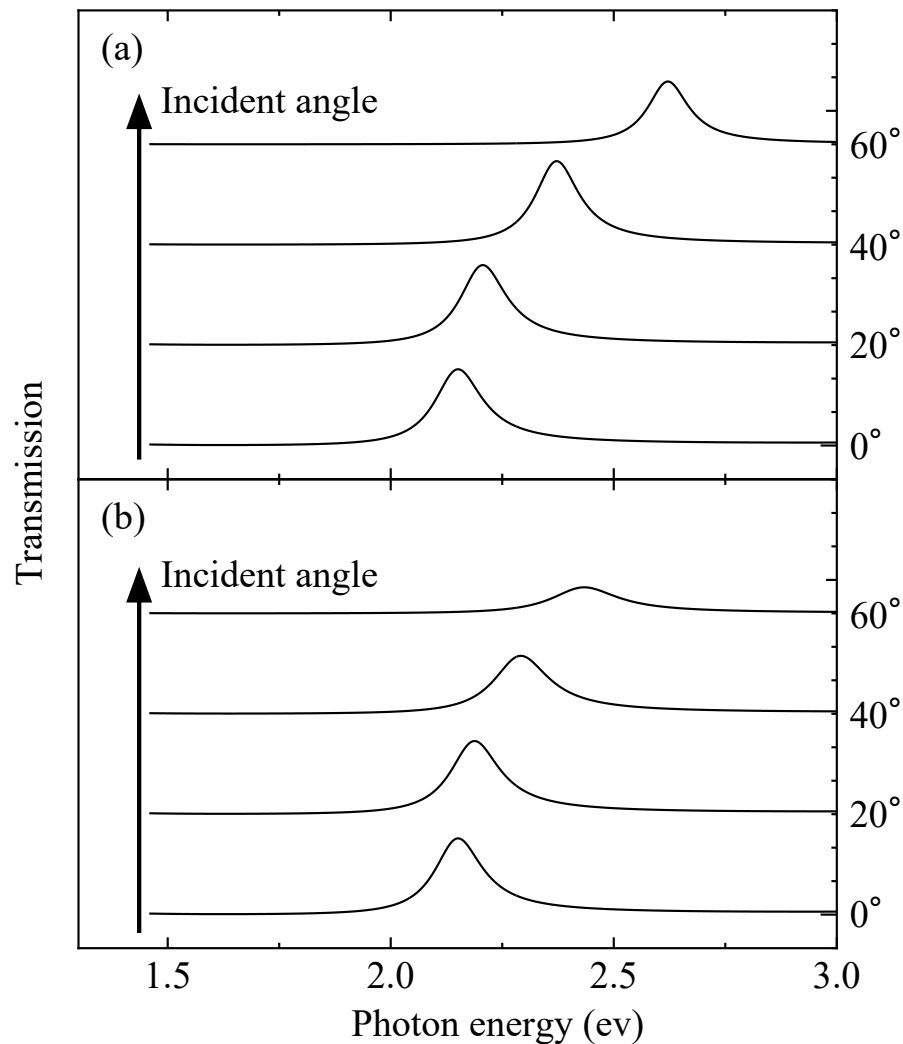


Figure 3.20 The theoretically calculated transmission spectra dependent on the incident angle of light. The incident light was (a) S- or (b) P-polarized.

相互作用により，P 偏光における実効屈折率 n_{eff} が増大したためだとされている [26].

3.8 まとめ

本章では研究に用いた Fabry-Pérot 微小共振器の基本的な性質を述べた．さらに，転送行列法を用いて 1 次元フォトニック結晶微小共振器および金属鏡微小共振器という 2 種類の共振器に対して透過スペクトル，反射スペクトル，および内部電場分布を理論計算した．これにより，透過型の共振器の場合，前者においては Q 値は大きく，モード体積も大きくなり，後者においては Q 値が小さくモード体積も小さくなる傾向があることが分かった．従って，1 次元フォトニック結晶微小共振器は遷移双極子モーメント $|\mu_{\text{du}}|$ や分子数 N が小さく，結合定数 g をそれほど大きくできない物質系においても強結合を観測

することができると考えられる。また，透過型金属鏡微小共振器は遷移双極子モーメント $|\mu_{du}|$ や分子数 N が大きく，結合定数 g が必然的に大きくなるような物質系において，大きな真空 Rabi 分裂を観測するのに適していると言える。さらに，共振モードのチューニングの方法についても概説した。

参考文献

- [1] Mark Fox. *Quantum Optics: An Introduction*, chapter 10. Oxford University Press, 2006.
- [2] Pochi Yeh. *Optical Waves in Layered Media*, chapter 3–5, pp. 58–117. Wiley-Interscience, 1st edition, 2005.
- [3] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, chapter 1. Cambridge University Press, 7th edition, 1999.
- [4] Eli Yablonovitch. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Physical Review Letters*, Vol. 58, pp. 2059–2062, 1987.
- [5] M. Notomi. Theory of light propagation in strongly modulated photonic crystals: Refractionlike behavior in the vicinity of the photonic band gap. *Physical Review B*, Vol. 62, pp. 10696–10705, 2000.
- [6] Kevin M. Chen, Andrew W. Sparks, Hsin-Chiao Luan, Desmond R. Lim, Kazumi Wada, and Lionel C. Kimerling. SiO₂/TiO₂ omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol-gel method. *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 3805–3807, 1999.
- [7] R. Szipöcs, A. Käházi-Kis, S. Lakó, P. Apai, A.P. Kovács, G. DeBell, A.W. Louderbach L. Mott, A.V. Tikhonravov, and M.K. Trubetskov. Negative dispersion mirrors for dispersion control in femtosecond lasers: chirped dielectric mirrors and multi-cavity Gires-Tournois interferometers. *Physical Review Letter*, Vol. 81, pp. 1110–1113, 1998.
- [8] Attila Mekis, J. C. Chen, I. Kurland, Shanhui Fan, Pierre R. Villeneuve, and J. D. Joannopoulos. High Transmission through Sharp Bends in Photonic Crystal Waveguides. *Physical Review Letters*, Vol. 77, pp. 3787–3790, 1996.
- [9] Yasushi Takahashi, Yoshitaka Inui, Masahiro Chihara, Takashi Asano, Ryo Terawaki, and Susumu Noda. A micrometre-scale Raman silicon laser with a microwatt threshold. *Nature*, Vol. 498, pp. 470–474, 2013.
- [10] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, R. Kurtz, and Jim Bur. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths. *Nature*, Vol. 394, pp. 251–253, 1998.
- [11] M. Notomi, A. Shinya, K. Yamada, J. Takahashi, C. Takahashi, and I. Yokohama.

- Singlemode transmission within photonic bandgap of width-varied single-line-defect photonic crystal waveguides on SOI substrates. *Electronics Letters*, Vol. 37, pp. 293–295(2), 2001.
- [12] 納富雅也. フォトニック結晶による全光制御の進展. 電子情報通信学会誌, Vol. 91, pp. 971–978, 2008.
- [13] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*, chapter 7. Oxford University Press, 2nd edition, 2010.
- [14] Max Born and Emil Wolf. *Principles of optics*, chapter 14. Cambridge University Press, 7th edition, 1999.
- [15] 小林浩一. 光物性入門, 第 1 章. 裳華房, 1997 年.
- [16] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*, chapter 2. Oxford University Press, 2nd edition, 2010.
- [17] Ellen J. Zeman and George C. Schatz. An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for silver, gold, copper, lithium, sodium, aluminum, gallium, indium, zinc, and cadmium. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, pp. 634–643, 1987.
- [18] Kevin M. McPeak, Sriharsha V. Jayanti and Stephan J. P. Kress, Stefan Meyer, Stelio Iotti, Aurelio Rossinelli, and David J. Norris. Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes. *ACS Photonics*, Vol. 2, pp. 326–333, 2015.
- [19] Optical constants of Al (Aluminium) McPeak et al. 2015: n,k 0.15-1.7 μm , Refractive Index. INFO. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Al&page=McPeak/> (accessed on January 4, 2019).
- [20] 小原祐樹, 斉藤慶太, 小田勝, 谷俊朗. J 会合体微小共振器による共振器ポラリトンの形成とその光学特性. 高分子論文集, Vol. 68, pp. 97–114, 2011.
- [21] S. Kéna-Cohen, S. A. Maier, and D. D. C. Bradley. Ultrastrongly Coupled Exciton-Polaritons in Metal-Clad Organic Semiconductor Microcavities. *Advanced Optical Materials*, Vol. 1, pp. 827–833, 2013.
- [22] F. Barachati, J. Simon, Y. A. Getmanenko, S. Barlow, S. R. Marder, and S. Kéna-Cohen. Tunable Third-Harmonic Generation from Polaritons in the Ultrastrong Coupling Regime. *ACS Photonics*, Vol. 5, pp. 119–125, 2018.
- [23] Jakub Wenus, Liam G. Connolly, David M. Whittaker, Maurice S. Skolnick, and David G. Lidzey. Tuning the exciton-photon coupling in a strongly coupled organic microcavity containing an optical wedge. *Applied Physics Letters*, Vol. 85, pp. 5848–5850, 2004.
- [24] Kenta Ishii, Shunsuke Nakanishi, , and Noriaki Tsurumachi. Ultrafast transition

- between polariton doublet and alternating current Stark triplet in organic one-dimensional photonic crystal microcavity. *Applied Physics Letters*, Vol. 103, p. 013301, 2013.
- [25] Kenta Ishii, Makoto Suzuki, Changdong Chen, Qi Feng, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Cavity polaritons in one-dimensional photonic crystals containing dye molecule-titanate nanosheet hybrids. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, p. 02BD13, 2014.
- [26] Shinji Hayashi, Yuta Ishigaki, and Minoru Fujii. Plasmonic effects on strong exciton-photon coupling in metal-insulator-metal microcavities. *Physical Review B*, Vol. 86, p. 045408, 2012.

第 4 章

有機色素分子 J 会合体を含む微小共振器の透過分光

4.1 はじめに

本章では有機色素分子 J 会合体を含む 1 次元フォトニック結晶 (1DPC) 微小共振器の線形及び非線形透過特性に関して議論する. J 会合体とはイオン性の有機色素分子が自己組織的に一次元鎖構造を構成したもので, 銀塩写真フィルムの増感剤などとして古くから利用されてきた物質系である. 多くの有機物で観測される不均一広がり共振ピークの線幅を増加させ, 真空 Rabi 分裂を不明瞭にする. 一方で, 有機色素分子 J 会合体では励起が非局在化することで不均一広がりがほとんどない先鋭な吸収バンドが観測される. さらに会合体全体を 1 つの分子として扱うことができるようになり, 非常に大きな振動子強度が実現される. このため, J 会合体は共振器ポラリトンを観測するために最もよく使われる有機物の一つとなっている.

有機物の振動子強度や非線形感受率は分子の配向秩序や位置秩序などに依存して大きく変化する. J 会合体を含む微小共振器においてもこのような分子の凝集状態は共振器ポラリトンの光学特性と密接に関係していると考えられる. 例えば, Obara らは J 会合体同士が束になった fibril 構造を含む微小共振器に対して線形領域で顕微分光を行い, fibril 構造を構成する会合体は共振器ポラリトンの形成に寄与しなくなると報告している [1].

一方で, 非線形領域に関しては, 弱結合状態への遷移 [2], Spectral triplet 状態への遷移 [3–5], 励起子分子との相互作用 [6], AC-Stark シフトなど [7], 様々な非線形応答が観測されたものの, それぞれの現象がどのような試料に対してどのような励起を行った際に生じるのかという問題は未だ検証が不十分な状態である. 例えば, 共振器内部の物質の吸収飽和に由来した Spectral triplet は 1998 年に Quochi らのグループにより初めて観測された [3, 4]. 彼らが用いたのは InGaAs 量子井戸を含む AlGaAs/GaAs 系微小

共振器である。それに対して、我々の研究グループでは 2013 年に cyanine 系有機色素 pseudoisocyanine (1, 1'-diethyl-2, 2'-cyanine, PIC) J 会合体を含む 1 次元フォトニック結晶 (1DPC) 微小共振器においてフェムト秒レーザーを用いた pump-probe 分光を行い、Spectral triplet を観測した [5]。これは有機物を用いて Spectral triplet が観測された初めての事例である。このとき形成された Spectral triplet 状態は InGaAs 量子井戸を含む微小共振器を用いた場合に比べ 1 桁速い数 100 fs 程度の緩和を示した。一方で、共振器ポラリトンから Spectral triplet 状態への遷移の報告はほとんどなく、その光学特性は十分に調べられてはいない。例えば、Virgili らは我々の系とよく似た cyanine 色素 J 会合体を含む 1DPC 微小共振器において我々と同様の pump-probe 分光を行い、共振器ポラリトンと励起子分子の相互作用に伴う光励起吸収を観測している [6]。このように、よく似た系においても異なる非線形応答が観察される理由の一つが、非線形感受率に影響を及ぼすであろう分子の凝集状態と非線形光学特性の関係が十分に調べられていないことである。そこで、本章では J 会合体を形成する物質として古くから知られており、光学特性や微細構造などが盛んに研究されてきた PIC J 会合体を挿入した 1DPC 微小共振器を試料として、有機色素濃度を変化させた場合の共振器ポラリトンの線形・非線形光学特性の変化を調査した。

本章の構成を以下に記す。はじめに微小共振器に挿入されていない—すなわち裸の—状態における J 会合体の一般的な性質に関して議論する。そのために、PIC J 会合体の微細構造を対象とした過去の研究に関して、本研究に関係の深い内容を概説する。その後、実際に作製した PIC を分散させた gelatin 薄膜に関して、ホストポリマーである gelatin に対する有機色素の濃度を変化させた際の吸収スペクトルと表面微細構造の色素濃度依存性を報告する。次に、共振層における色素濃度を変化させた複数の 1DPC 微小共振器に関して線形透過分光を行い、真空 Rabi 分裂エネルギーの色素濃度依存性を調べた。最後に PIC の濃度を変化させることで生じる Spectral triplet の光学特性の変化を調べた [8]。

4.2 pseudoisocyanine J 会合体

4.2.1 会合体

会合体とは cyanine, porphyrin, phthalocyanine などのイオン性分子が分子間力により自己組織的に一次元鎖構造を形成したものである。このような分子の配列構造についての最も簡単な考察として 2 分子が配列したモデルについて議論する。このような場合、2 分子は分子間力により凝集して二量体を形成することで安定化する。このようなモデルにおける半古典論による考察として Kasha による二量体モデルが挙げられる [9]。このモ

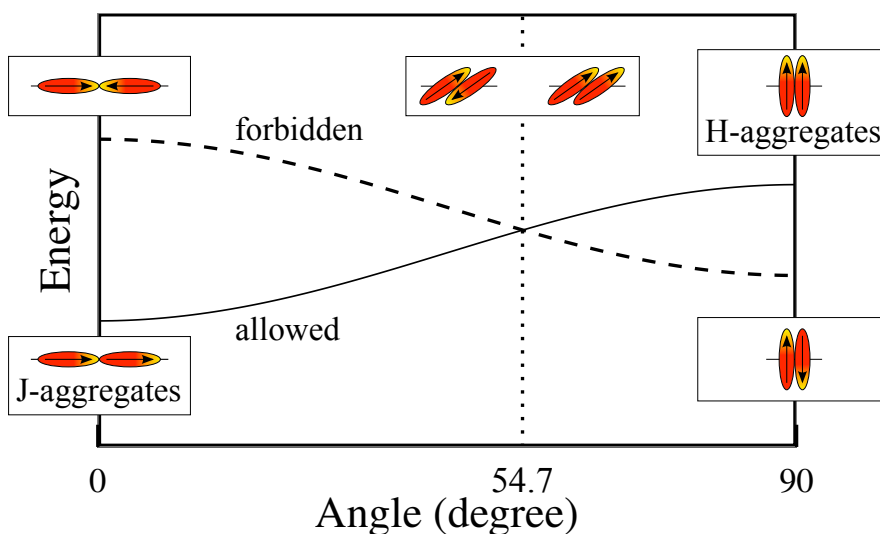


Figure 4.1 The energy shift with respect to the transition energy of the monomer due to the formation of an aggregate.

デルを用いると分子間力と励起子相互作用を考慮して量子力学的な計算を行うことができる。ここではこのモデルをより単純化して2つの分子の遷移双極子モーメントは平行であると仮定し、励起子相互作用エネルギー E_{exciton} のみを考える。 E_{exciton} は量子力学的な計算により次式のように求めることができる [10]。

$$E_{\text{exciton}} = \frac{|\mu_{\text{du}}|^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (4.1)$$

ここで μ_{du} は双極子モーメント、 r は遷移双極子モーメント間の距離、 θ は配向軸に対して遷移双極子モーメントが成す角である。Figure 4.1 に式 (4.1) により計算した励起子相互作用エネルギーと分子の配向角度の関係を示す。二量体の遷移エネルギーは2分子の配向方向に依存して2つに分裂する。この分裂は固体結晶などにおいて観測される励起子吸収バンドの分裂である Davydov 分裂に対応した現象である。このとき遷移双極子モーメントの間の位相関係を考えると、二量体を形成する2分子の遷移双極子モーメントの方向が同じである場合のみを考えると、遷移双極子モーメントが配向軸に対して垂直となると、遷移エネルギーは最大となる。一方、遷移双極子モーメントが配向軸に対して平行となる場合には遷移エネルギーが最小となる。また、2分子の配向角度が 54.7° の場合に、2分子による遷移エネルギーは単量体の遷移エネルギーに一致する。励起子相互作用による遷移エネルギーの変化は分子が周期的に配列したことにより励起状態が非局在化することにより引き起こされる。この現象は古典的な共鳴現象の描像で理解することができる。例えば同じ固有振動数を持つ音叉を並べてそのうち1つを振動させると、共鳴

現象により他の音叉も振動を開始する。これと同じように、励起状態が同じ固有振動数を持った分子の間を共鳴的に伝搬するのである [10]。このとき、 $|\mu_{j,1}|^2$ は吸収係数と振動子強度に比例し、励起状態の非局在化の起こりやすさを知る目安となる。すなわち、吸収が大きい系では励起子相互作用は大きくなる [10]。

以上の二量体に関する議論は、分子の数が 3 個以上になった場合にも適用することができる。多数の有機色素分子の遷移双極子モーメントが平行に一次元鎖状に配列したとき、その鎖状構造を有機色素分子会合体と呼ぶ。Figure 4.1 より、分子の配向角度が 54.7° より大きくなると会合体の遷移エネルギーは単量体に比べて大きくなり、分子の配向角度が 54.7° より小さくなると会合体の遷移エネルギーも単量体に比べて小さくなる。このとき、前者を H 会合体、後者を J 会合体と呼ぶ [10]。

H 会合体が形成されると遷移エネルギーが大きくなることに対応して、吸収スペクトルにおける吸収ピークが高エネルギー側に移動する。これに加えて、H 会合体による発光は消失することが知られている。これは励起状態が H 会合体中の分子を移動するよりも速く、高い励起準位から低い励起準位へと無輻射失活することが原因であると報告されている。低い励起準位から基底準位への遷移は禁制であるから、発光は消失することになる [11]。

J 会合体は Jelley [12,13]、および Scheibe らにより [14,15]、1930 年代にそれぞれ独立して報告された [16,17]。J 会合体は、前に述べた銀塩写真の増感剤に使用されるほか、全光学光スイッチなど次世代光デバイスへの応用も期待されている [16]。さらに、自然界においても bacteriochlorophyll の J 会合体が光捕集アンテナの構成要素として光合成の効率化を担っている [18]。

Figure 4.2 に本研究でも用いた有機色素 PIC J 会合体を含む gelatin 薄膜の吸収スペクトルと発光スペクトル、及び比較のために PIC 単量体の吸収スペクトルを示す。J 会合体の吸収スペクトルにおいては、2.3 eV 及び 2.5 eV 付近に比較的ブロードなピーク、より低エネルギーな 2.13 eV 近傍にシャープなピークを確認できる。後者が J 会合体に由来する吸収ピークである。この J 会合体においては単量体と比べて吸収ピークが低エネルギーにシフトしている。これは、J 会合体において単量体に比べ遷移エネルギーが小さくなることに対応する。J 会合体による吸収ピークが単量体と比較して先鋭化する現象は、励起状態の非局在化により分子の不均一性が平均化されることで不均一拡がりが増加することにより生じる。次に J 会合体による発光スペクトルについて考える。観測された発光ピークは非常にシャープで J 会合体による吸収ピークと比較すると Stokes shift はほとんど観察できない。これは J 会合体の先鋭な吸収ピークが 0-0 遷移に由来することを示している。

有機色素分子 J 会合体は比較的高濃度の水溶液中で形成されることが多いが、色素分子を基板上に吸着させたり、高分子薄膜中に分散させたりすることによっても作製するこ

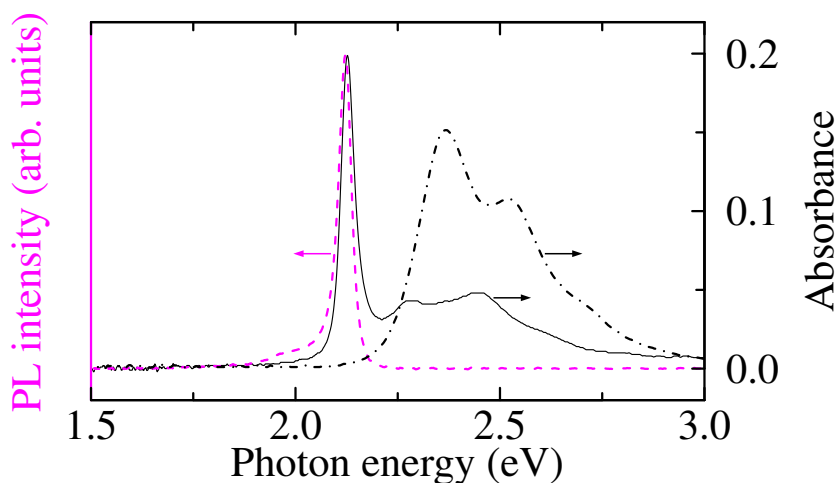


Figure 4.2 The dashed-dotted line indicates absorption spectrum of the pseudoisocyanine (PIC) monomer (5×10^{-5} mol/L aqueous solution). The solid line and dashed line indicate absorption and luminescence spectra of the PIC J aggregates dispersed in the gelatin thin film, respectively.

とができる。これと関連して、gelatin の存在下で J 会合体の形成が促進されるという報告があり [19], 本研究でも gelatin 薄膜中に PIC 分子を分散させることで J 会合体を形成している。

4.2.2 cyanine 色素

Jelley あるいは Scheibe らが 1930 年代に初めて J 会合体形成による吸収スペクトルの変化を発見した際に用いられたのは cyanine 系有機色素 PIC であった [12–15]. PIC の化学構造式を Figure 4.3 (a) に示す。cyanine 色素は、heterocyclic amine が polymethine 鎖によりつながれた構造である。heterocyclic amine とは、少なくとも 1 つの amine を含む複素環化合物である。Figure 4.3 (b) に代表的な heterocyclic amine

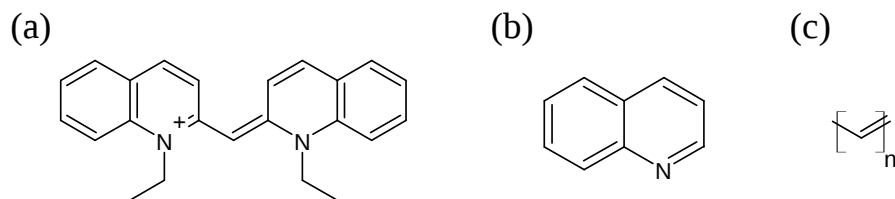


Figure 4.3 The chemical structures of (a) PIC, (b) quinoline, which is a variety of heterocyclic cyclic compound, and (c) polymethine chain.

である quinoline の化学構造式を示す。また, polymethine 鎖とは Figure 4.3 (c) に示すように単結合と二重結合の繰り返し構造により構成される炭化水素鎖である。例えば PIC は 2 つの quinoline と Figure 4.3 (c) における $n = 1$ の polymethine 鎖により構成されている。

この cyanine 色素は 1856 年に Williams により初めて発見された。彼は天然の quinoline とヨウ素化 alkyl (ethyl, amyl) を酸化銀存在下で処理することで青色の化合物を得た [17, 20]。彼はこうして得た化合物をさらに塩基で処理して得た生成物を cyanine と名付けた。cyanine は「青い」を意味するギリシャ語である “cyanos” に由来する [17, 21]。その後, cryptocyanine, isocyanine, PIC, piacyanine など, 様々な cyanine 系色素が合成された。

4.2.3 PIC J 会合体の微細構造に関する先行研究

本研究で使用した PIC J 会合体は, その発見以来 80 年足らずの長くに渡り, 最も熱心に研究されてきた物質系である。しかし, J 会合体内部で PIC 分子がどのように配向しているのかというテーマは長い間論争の種となっていた。近年, Cryo-電子顕微鏡や顕微分光法, 原子間力顕微鏡 (AFM) などを始めとする微細構造解析技術が進歩したことで, この論争は一層白熱したものとなりつつある。J 会合体の微細構造は共振器ポラリトンや Spectral triplet に関して考察をする上で大きな役割を果たすことになるため, 本節ではその研究の歴史を簡単に紹介する [17]。

J 会合体の内部構造が重要なテーマだと認識される契機となったのは偏光分光の研究であった。PIC J 会合体溶液において, 1946 年には Förster により直線偏光二色性が [17, 22], 1964 年には Masson により円偏光二色性が調べられた [17]。これらの実験の結果は分子の遷移双極子モーメントが会合方向に対して完全に平行であるという単純化されたモデル (Figure 4.4 (a)) で考察することが不可能なものであった。このため, Förster は Figure 4.4 (b) に示すように遷移双極子モーメントが配向軸に対して傾いたまま螺旋を描くように配向したモデルを提案し, Masson は溶液中に存在する陰イオンとの相互作用により会合体に局所的な捻じれが生じていると考察した。さらに, 1970 年代には X 線回折を用いた解析が行われ, Figure 4.5 に示すように, 会合体の捻じれだけではなく単分子中に捻じれがあることが明らかになり, これが円偏光二色性の起源であると考えられるようになった [17, 23]。

1990 年代に入ると超短パルスレーザーと非線形分光法の発達に伴い, 会合体を光励起した際のエネルギー移動を調べることができるようになった。1993 年に Kobayashi らのグループは PIC J 会合体をホストポリマーに分散させた試料において hole burning 分光と時間分解蛍光分光を行い, PIC J 会合体が, 光により誘起された分極の位相が保たれる

メソ会合体と、メソ会合体が寄り集まることで形成されるマクロ会合体によって階層的に形成されていると報告した [17, 24, 25]. また, photon echo 法や pump-probe 分光法などにより, 会合体内部で励起子の位相が保たれる分子数は 数 10 から 100 分子程度であることが示された [17, 26–28].

2000 年代に入ると微細構造解析技術の発展に伴い, nm オーダーの会合体の構造を直接観察することが可能になった. 例えば Berlepsch らは 10×10^{-3} mol/L PIC 水溶液を Cryo-透過型電子顕微鏡により観察し, PIC J 会合体は長さ 380 nm 以上, 直径 2.3 nm 程度のファイバー状の形状で, 3000 個程度の分子により構成されていると報告した. さらに, 1 本の会合体は 5 本の細いファイバーが寄り集まることで形成されていると結論付けた. このとき, PIC 濃度を変化させた他のサンプルにおいて同様の観察を実施したことで, 会合体は PIC 濃度が一定以上になると閾值的に生じ, 会合体の長さはどの濃度でもあまり変わらないということが明らかになった [17, 29]. 2008 年には Kitahama らが J 会合体 溶液の顕微発光分光を行い, 先行文献 [24, 25] におけるメソ会合体は 20 から 100 分子程度で構成されており, マクロ会合体の直径は 2–3 nm, 長さは μm オーダーで

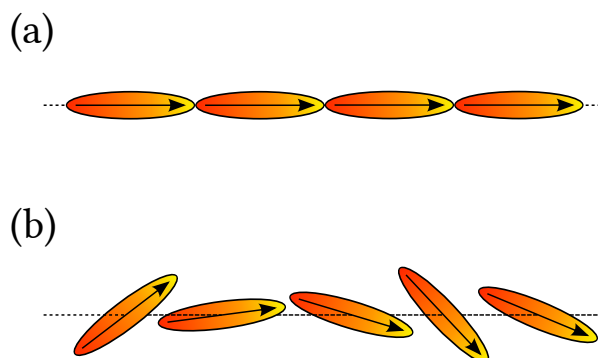


Figure 4.4 The schematic model of structures of PIC J aggregate when (a) the transition dipole moments are perfectly parallel to the orientation axis or (b) they are tilt to the orientation axis with the helical arrangement [22].

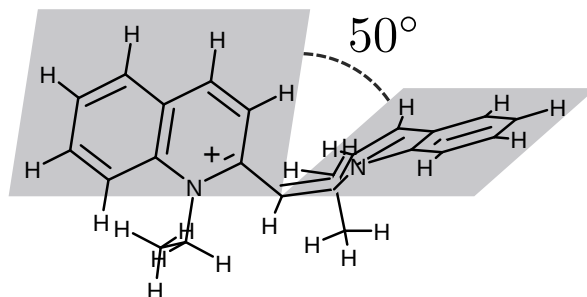


Figure 4.5 The schematic structure of PIC monomer configuring the J aggregate in Ref. [23].

あることを報告している [17,30]. これらの研究で共通した結果として, PIC J 会合体は (1) 数 nm オーダーの直径を持ち, (2) サブ nm オーダーの細いファイバー構造が寄り集まって形成されている という 2 点である.

これに加えて Tani らはホストポリマーに分散させた PIC J 会合体において, 顕微反射分光と AFM を組み合わせた測定を行った. 彼らは PIC 濃度を大きくしていくと, マクロ会合体が寄り集まり数 100 nm の直径を持つ fibril 構造を形成し, 会合体同士の間相互作用によりマクロ会合体とは異なる光学特性を持つようになることを報告している [1,31,32]. 例えば, PIC J 会合体を含む金属微小共振器に対する顕微分光の結果として, J 会合体が fibril 化することで共振器ポラリトンの形成に寄与しなくなるという現象が報告されている. これは fibril 構造の形成に伴い会合体間でエネルギー輸送が起こる確率が高まったことで, 共振器モードと J 会合体のコヒーレントなエネルギー交換が行われるよりも早く, 励起された会合体が無輻射失活することが原因だと考えられている [1].

4.3 PIC J 会合体を分散させた gelatin 薄膜の物性評価

4.3.1 PIC J 会合体を分散させた gelatin 薄膜試料の作製

ここからは本研究で実施した実験について述べていく. gelatin 粉末 200 mg を秤量し, 蒸留水 20 mL, メタノール 20 mL とともに密閉式のガラス容器に入れ, マグネティックホットスターラーと回転子を用いて 75°C に加熱・攪拌し, gelatin を完全に溶解させた. その後, PIC 粉末 0.50, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0 mg を秤量し, 作製した gelatin 溶液 2.0 mL とともに密閉式の容器に入れ, マグネティックホットスターラーと回転子を用いて 75°C に加熱・攪拌した. PIC が完全に溶解した後に, 各 PIC / gelatin 溶液を 200 μ L カバーガラス上に滴下し, 回転数 2000 rpm で 30 s スピンコートし, PIC/ gelatin 薄膜試料を作製した. また, 比較のために作製した gelatin 溶液を PIC/ gelatin 薄膜の場合と同様の方法でカバーガラス上に製膜することで gelatin 薄膜を作製した.

4.3.2 吸収スペクトル

作製した PIC/ gelatin 薄膜に関して紫外可視近赤外分光光度計 (SolidSpec-3700: 島津製作所製) を用いて吸収スペクトルの測定を行った. 結果を Figure 4.6 (a) に示す. PIC の gelatin に対する重量比 (PIC/ gelatin) が上昇するのに伴って J 会合体に由来する吸収ピークにおける吸光度が上昇していることが分かる.

もし, 過去の文献で報告されているように個々の J 会合体を構成する色素数が濃度によらず一定で [29], 尚且つ単位色素数当たりで生じる会合体の数も濃度に依存しないとするならば, 同じ膜厚を有する PIC/ gelatin 薄膜における会合体濃度は PIC 濃度, すなわ

ち gelatin に対する PIC の重量比 (PIC/gelatin) に比例する。このとき, PIC/gelatin 薄膜における J 会合体の吸収ピーク面積は PIC 濃度に比例すると考えられる。そこで, PIC/gelatin 薄膜における J 会合体による吸収ピーク面積の PIC 濃度依存性を調べた。測定した吸収スペクトルに対して非線形最小二乗法によるフィッティングを行いピーク分離解析を行った。Figure 4.2 により PIC 単量体の吸収スペクトルには 3 つの成分が存在することが確認できる。これに J 会合体に由来する成分を加えた 4 つの Lorentz 関数の和をフィッティング関数として用いた。各スペクトルに対するフィッティングの結果を Figure 4.6 (b) に示す。フィッティング結果は Figure 4.6 (a) の実験値をよく再現している。このフィッティング結果から各 PIC 濃度における J 会合体の吸収ピークに対応した Lorentz 関数のピーク面積を求め, Figure 4.7 (a) に示す。この図から吸収ピーク面積は PIC 濃度に概ね比例して増加することが確かめられた。さらに, フィッティング結果から J 会合体に由来した吸収ピークの Full width of half maximum (FWHM) を求め, Figure 4.7 (b) に示す。PIC 濃度の増加に伴い, 吸収ピークの FWHM は単調に増加した。

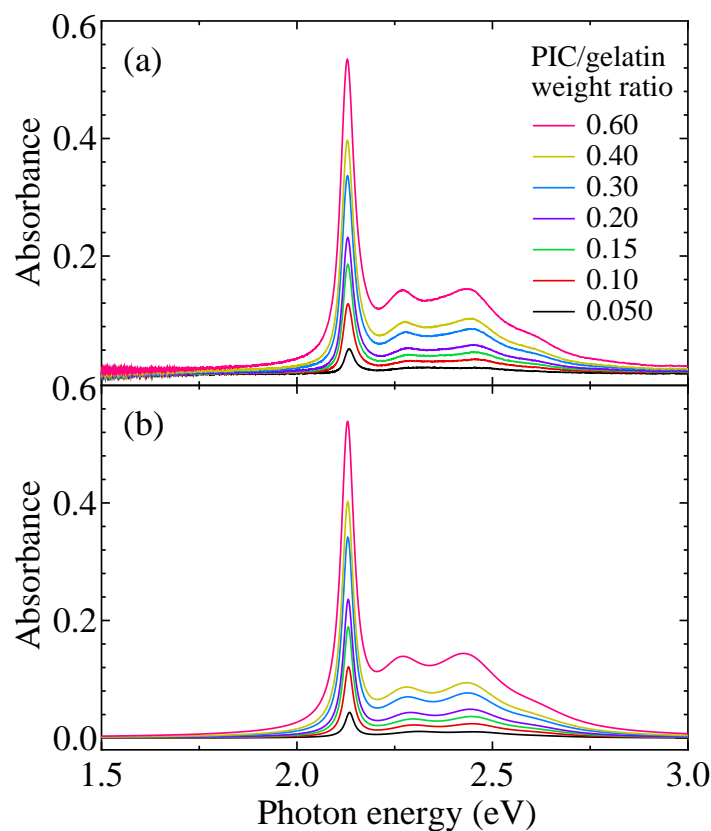


Figure 4.6 (a) Absorption spectra of the PIC/gelatin thin films [8] and (b) the fit curves for the experimental results.

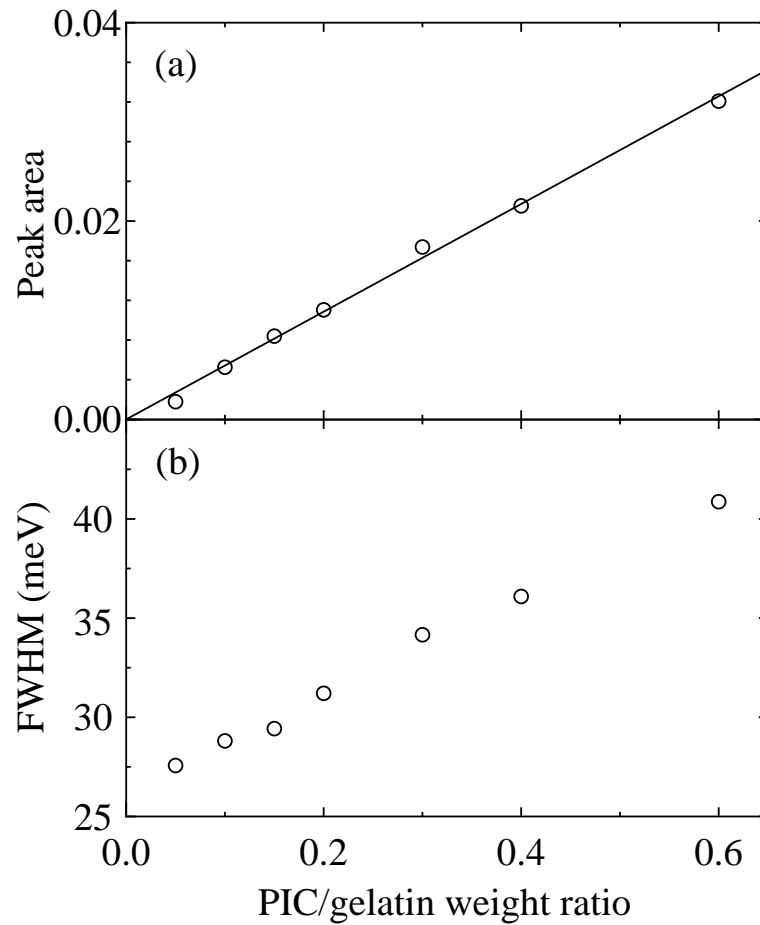


Figure 4.7 (a) Absorption-peak area and (b) FWHM of the J aggregates dependent on the PIC/gelatin weight ratio [8]. Circles indicate the experimental results. The solid line is a guide to the eyes.

4.3.3 薄膜試料における表面微細構造

作製した PIC/ gelatin 薄膜のうち, PIC/ gelatin = 0.05, 0.15, 0.20, 0.60 の場合について, ダイナミックフォース (DFM) 顕微鏡による表面微細構造の評価を行った. 測定には NanoNaviReal/S-image SII (旧エスエスアイ・ナノテクノロジー株式会社, 現株式会社日立ハイテクサイエンス製) の DFM モードを用いた. この測定には Al を背面にコーティングした Si 製カンチレバー (SI-DF40AL, 共振周波数: 344 kHz, バネ定数: 38 N/m) を使用した. 測定結果を Figure 4.8 に示す. Figure 4.8 (b), (c), (d), (e) の PIC を分散させた gelatin 薄膜においては Figure 4.8 (a) の PIC を含まない gelatin 薄膜では観測されなかったファイバー構造が観察された. 従ってこのファイバー構造は J 会合体に由来するものと考えられる. 各試料に関して, Figure 4.8 の $1 \mu\text{m}$ 四

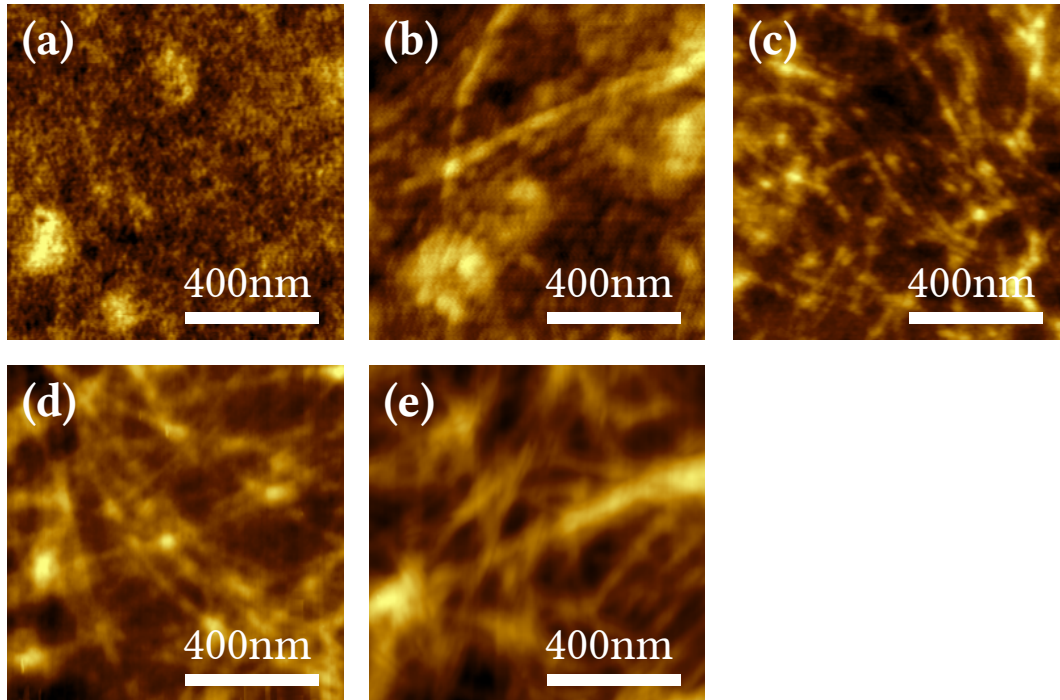


Figure 4.8 DFM images of PIC/gelatin thin films with PIC/gelatin = (a) 0.0, (b) 0.050, (c) 0.15, (d) 0.20, (e) 0.60 [8].

Table 4.1 The number of the observed fiber structures (N), the ratio of the area of the fiber structures to the measured whole area (Fiber ratio), the average of the diameter of the fiber structures (\bar{d}), and the number of the measurement points of \bar{d} dependent on the weight ratio of PIC to gelatin (PIC/ gelatin) in the DFM measurement. The measured whole area was $1 \mu\text{m}^2$.

PIC/ gelatin	N	Fiber ratio	\bar{d} (nm)	The number of measurement points
0.050	2	0.055	1.6	11
0.15	19	0.23	2.3	32
0.20	23	0.33	2.0	30
0.60	16	0.45	10.1	34

方のトポグラフィにおいて観測されたファイバー構造の数を Table 4.1 に示す [8]. 会合体の数は PIC/ gelatin が増加するのに伴って増加したが, PIC/ gelatin = 0.60 においては減少した. 一方でファイバーが測定領域全体に占める割合は Table 4.1 に示すように PIC/ gelatin の増加に伴い単調に増加した. これは PIC/ gelatin = 0.60 においては PIC/ gelatin = 0.20 に比べてファイバー 1 本当たりが占める面積が増加し, ファイバー構造が太くなったことを意味する. 一般的に DFM などの走査型プローブ顕微鏡を用いた測定では測定面内方向に比べ, 測定面に垂直な方向で高い分解能が得られることが知ら

れている。そこで、観測されたファイバー構造の高さを測定することで、ファイバー構造の直径を見積もった。測定を行った場所の数と、測定の結果得られたファイバーの直径の平均値を Table 4.1 に示す。PIC/ gelatin = 0.050, 0.15, 0.20 においてはファイバーの直径は 2 nm 前後であり、これは [29, 30] において報告されている会合体の直径とほぼ一致する。一方で、PIC/ gelatin = 0.60 においてはファイバー構造の直径の平均値は 10.1 nm であった。このように PIC/ gelatin が低い場合に比べファイバー構造の直径が大きくなった原因は [31, 32] において報告されている PIC J 会合体の fibril 化であると考えられる。

4.4 PIC/gelatin を含む 1 次元フォトニック結晶における線形透過スペクトルの PIC 濃度依存性

4.4.1 微小共振器の作製と透過スペクトルの測定方法

第 4.3 節と同様の方法で 1 次元フォトニック結晶 (1DPC) 上に PIC を分散させた gelatin 薄膜及び PIC を含まない gelatin 薄膜を形成した。使用した 1DPC は直径 30mm, 厚さ 5mm の円形 BK7 基板上に TiO_2 60.5nm, SiO_2 102.7nm を 1 周期として、交互に 5 周期 10 層積層させた構造であった。これは波長 $\lambda = 600$ nm の電磁波に対して光学膜厚が $\lambda/4$ となるような構造である。次に、1DPC 上に形成した薄膜を別の 1DPC により挟み込み、Figure 4.9 のようなサンプルホルダーで固定し、ボルトの締め具合を調整することで 2 枚の 1DPC の平行度を調節した。この際に、Figure 4.10 に示すように 1DPC 間に生じる干渉縞が 1 本から 2 本程度になるように調整を行うことで PIC/gelatin 薄膜を含むウェッジ状の共振層を持つ 1DPC 微小共振器を作製した。

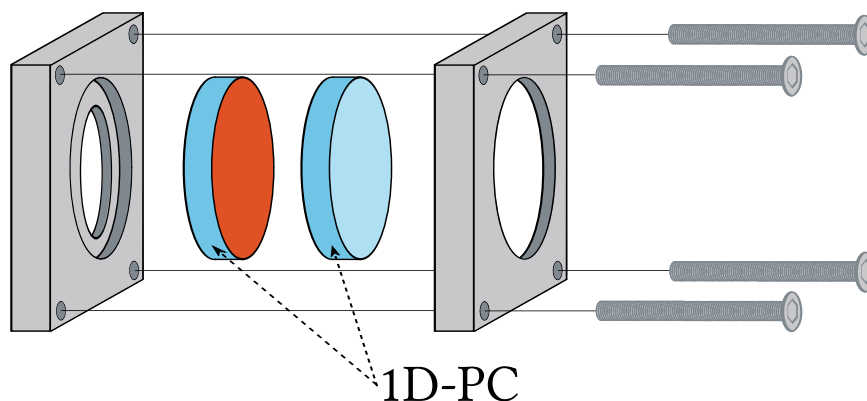


Figure 4.9 The schematic layout of sample holder to fix the 1DPC to form the microcavity.

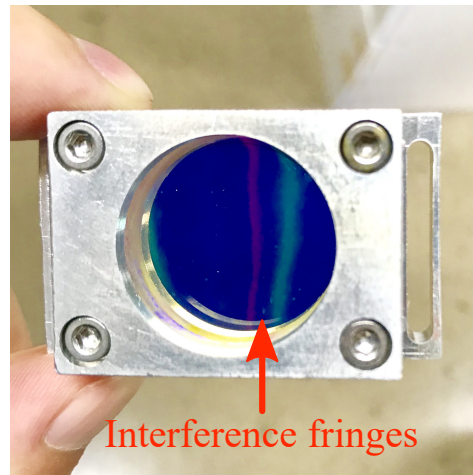


Figure 4.10 Interference fringes between two one-dimensional photonic crystals.

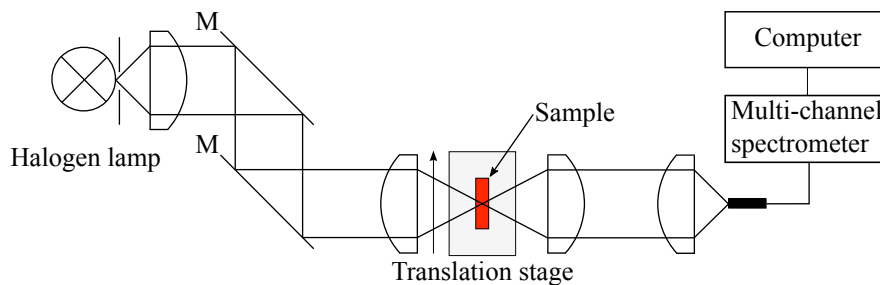


Figure 4.11 The schematic layout of the optical system for the transmission spectroscopy in the linear region.

作製した 1DPC 微小共振器について、透過スペクトルを測定した。この測定には Figure 4.11 に示すような光学系を用いた。ハロゲンランプの白色光をコリメーションレンズにより平行光線とし、さらにレンズによってサンプルへと集光した。サンプルから透過してきた光を再び平行光線とした後、レンズにより集光し、マルチチャンネル分光光度計 USB4000（オーシャンフォトニクス株式会社製）に接続した光ファイバーに入射させた。このとき、1DPC 微小共振器を乗せたステージを共振層の厚みが増える方向に $100\ \mu\text{m}$ ずつ動かし、それぞれの入射位置における透過スペクトルを測定した。

4.4.2 gelatin 薄膜を含む 1次元フォトニック結晶

測定した gelatin 薄膜を含む 1DPC 微小共振器における透過スペクトルの入射位置依存性を Figure 4.12 に示す。入射位置の移動に伴い共振器モードが移動している様子が観測できた。そこで、Figure 4.12 において PIC J 会合体の吸収ピークが存在する $2.13\ \text{eV}$ 近傍の透過ピークに関して、それぞれのスペクトルにおける透過ピークエネルギーの入射

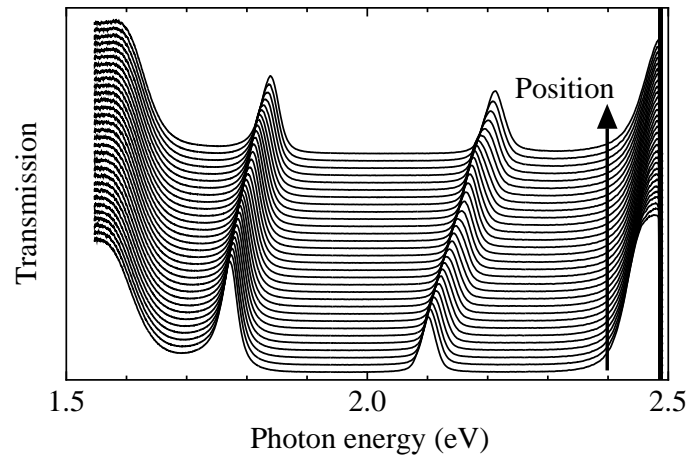


Figure 4.12 The transmission spectra dependent on the light-incident position in one-dimensional photonic crystal microcavity containing gelatin thin film.

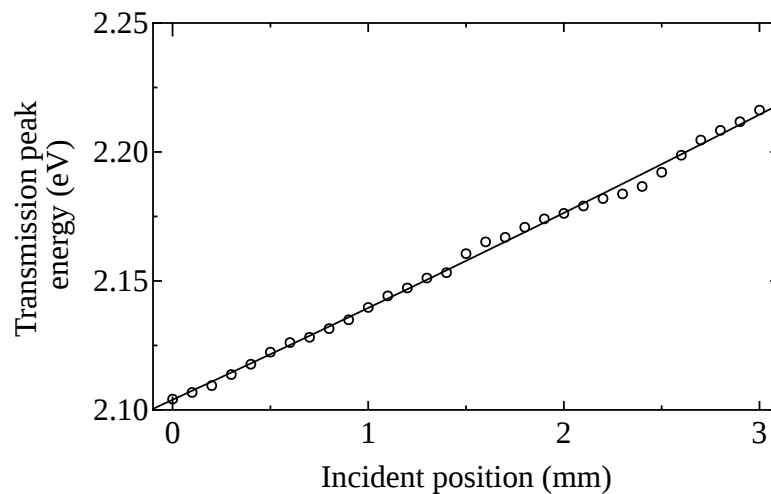


Figure 4.13 Dependence on the light-incident position of transmission-peak-energy of the one-dimensional photonic crystal microcavity containing gelatin thin film. The open circles are the experimental results and the solid line is the fit curve.

位置依存性を算出し、式 (3.66) によりフィッティングを行った。結果を Figure 4.13 に示す。実験結果とフィッティングカーブはよく一致していることがわかる。

一方、Figure 4.12 より、フォトニックバンドギャップ中には 2 つの共振モードが存在し、作製した微小共振器の共振器長は 2.13 eV 近傍の共振モードに対しては $\lambda/2$ となっていないことがわかる。2 つの共振ピークのエネルギーの差は約 0.34 eV であった。これを式 (3.5) に当てはめて共振器長を求めると、約 1800 nm となり、2.13 eV (582 nm) のピークに対してはほぼ 3λ 共振器となっていると考えられる。なお、求めた共振器長は共振ピーク波長の $1/2$ の整数倍と完全には一致しなかった。これは gelatin 薄膜に分散

が存在するためであると考えられる。

4.4.3 PIC/ gelatin 薄膜を含む 1 次元フォトニック結晶における線形透過スペクトル測定

第 4.4.2 項と同様の方法により測定した PIC /gelatin 薄膜を含む 1DPC 微小共振器における透過スペクトルの入射位置依存性を Figure 4.14 に示す。いずれの試料においても PIC J 会合体の吸収ピークエネルギー近傍で透過ピークの分裂が観測された。これは共振器ポラリトンが形成されたためであると考えられる。また, gelatin に対する PIC の重量比が変化するのに伴い, 真空 Rabi 分裂エネルギーが大きく変化していることが分かる。

Figure 4.14 で測定された共振ピークエネルギーを光入射位置に対してプロットすることで, 共振器ポラリトンの分散関係に相当するグラフを作成した。具体的には, それぞれの透過スペクトルにおいて PIC J 会合体の吸収ピークエネルギーよりも低エネルギー側, および高エネルギー側において, 透過率が最大となるエネルギーを入射位置に対してプロットした。ただし, PIC/gelatin = 0.050 においては共振器ポラリトンに由来する 2 つのピークが完全には分離していなかったため, 透過スペクトルを 2 つの Lorentz 関数でフィッティングすることで, 共振ピークエネルギーを抽出した。結果を Figure 4.15 に示す。さらに, これらの測定結果に対して式 (2.124) をモデル関数として最小二乗法によるフィッティングを行った。ただし, 裸の微小共振器における共振器モードのエネルギー E_{field} は式 (3.65) により表せると仮定した。また, PIC J 会合体の吸収ピークエネルギーから $E_{\text{TLS}} = 2.13$ (eV) とした。これらを式 (2.124) に代入し, フィッティングによって任意定数である ΔE の値を定めた。

フィッティング結果を Figure 4.15 に示す。実験値とフィッティング結果は比較的良好に一致した。フィッティング結果からそれぞれの試料における真空 Rabi 分裂エネルギーを算出し, Table 4.2 に示す。大まかな傾向としては, PIC/ gelatin の増加に伴って真空 Rabi 分裂エネルギーが大きくなっていく様子が観測できた。しかし, PIC/gelatin = 0.60 のときの真空 Rabi 分裂エネルギーは PIC/gelatin = 0.40 のときのそれよりも減少しており, 真空 Rabi 分裂エネルギーの増加は単調ではない。

以上の実験結果を第 4.3 節において議論した PIC /gelatin 薄膜の物性と関連付けながら考察していく。第 4.3.2 項において PIC 濃度に比例して PIC J 会合体に由来する吸収ピークの吸光度が増大する現象が観測された。式 (2.87) および式 (2.126) より, 真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE は吸収係数を周波数で積分した吸収ピークの面積の 1/2 乗に比例することがわかっている。ここで, PIC/ gelatin 薄膜の膜厚が微小共振器の共振器長よりも十分に小さければ, 共振層における実効的な吸収係数は吸光度と比例すると考えられる。従って, 真空 Rabi 分裂エネルギーは PIC 濃度, すなわち PIC/ gelatin の 1/2

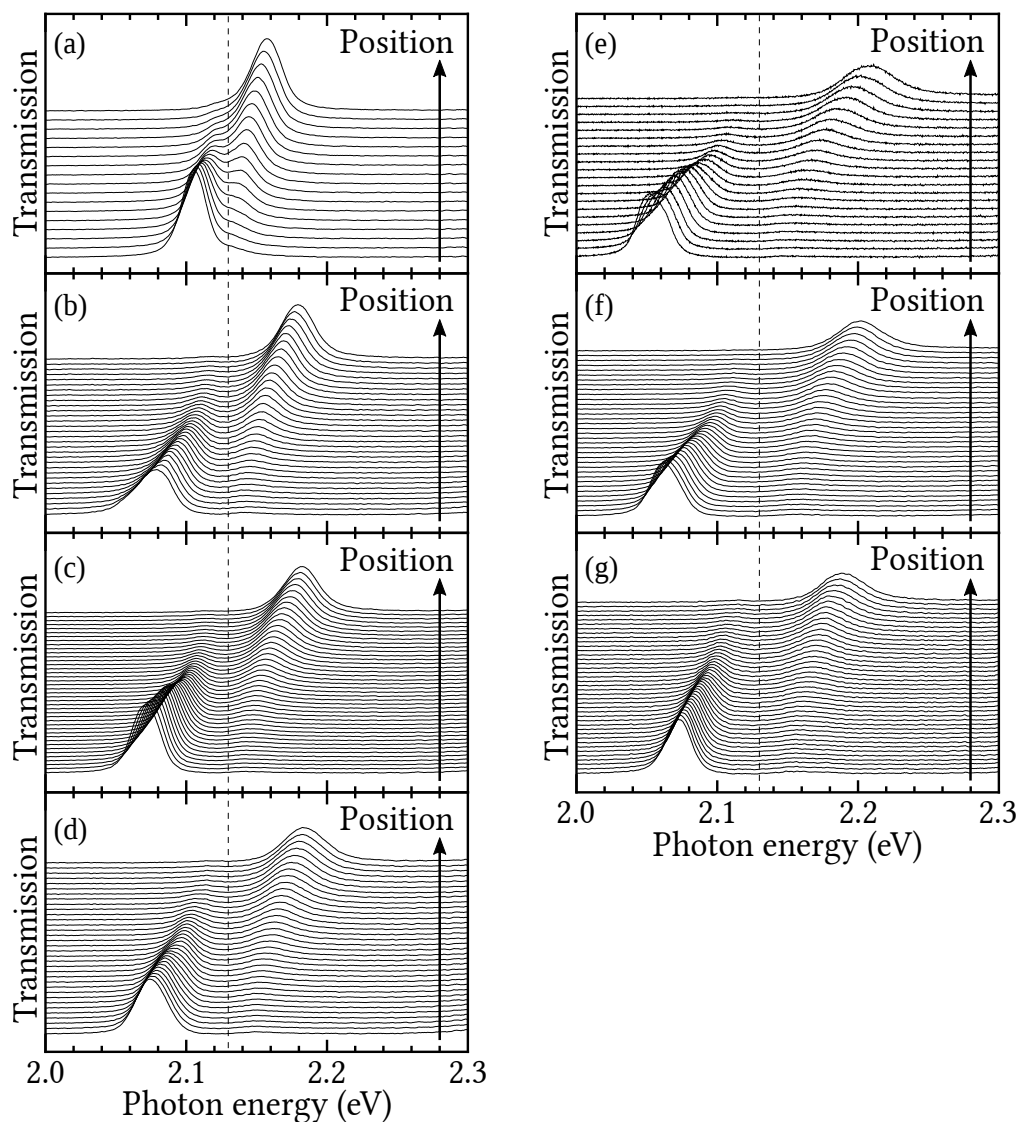


Figure 4.14 The transmission spectra dependent on the light-incident position in one-dimensional photonic crystal microcavities containing PIC/gelatin thin films with various PIC concentration. The weight ratios of PIC to the gelatin in the samples were (a) 0.050, (b) 0.10, (c) 0.15, (d) 0.20, (e) 0.30, (f) 0.40, (g) 0.60. The dotted lines indicate the absorption peak energy of the PIC/ gelatin thin film.

乗に比例すると予測できる。そこで、PIC/ gelatin の $1/2$ 乗を横軸に、真空 Rabi 分裂エネルギーの大きさを縦軸にとったグラフを Figure 4.16 に示す。PIC/gelatin ≤ 0.30 においては PIC/ gelatin の $1/2$ 乗に対して 真空 Rabi 分裂エネルギーが比例することが分かる。

一方で、PIC/gelatin ≥ 0.40 においては真空 Rabi 分裂エネルギーは PIC/ gelatin の $1/2$ 乗に比例せずに飽和した。この原因として、会合体密度が増大したことで会合体間の

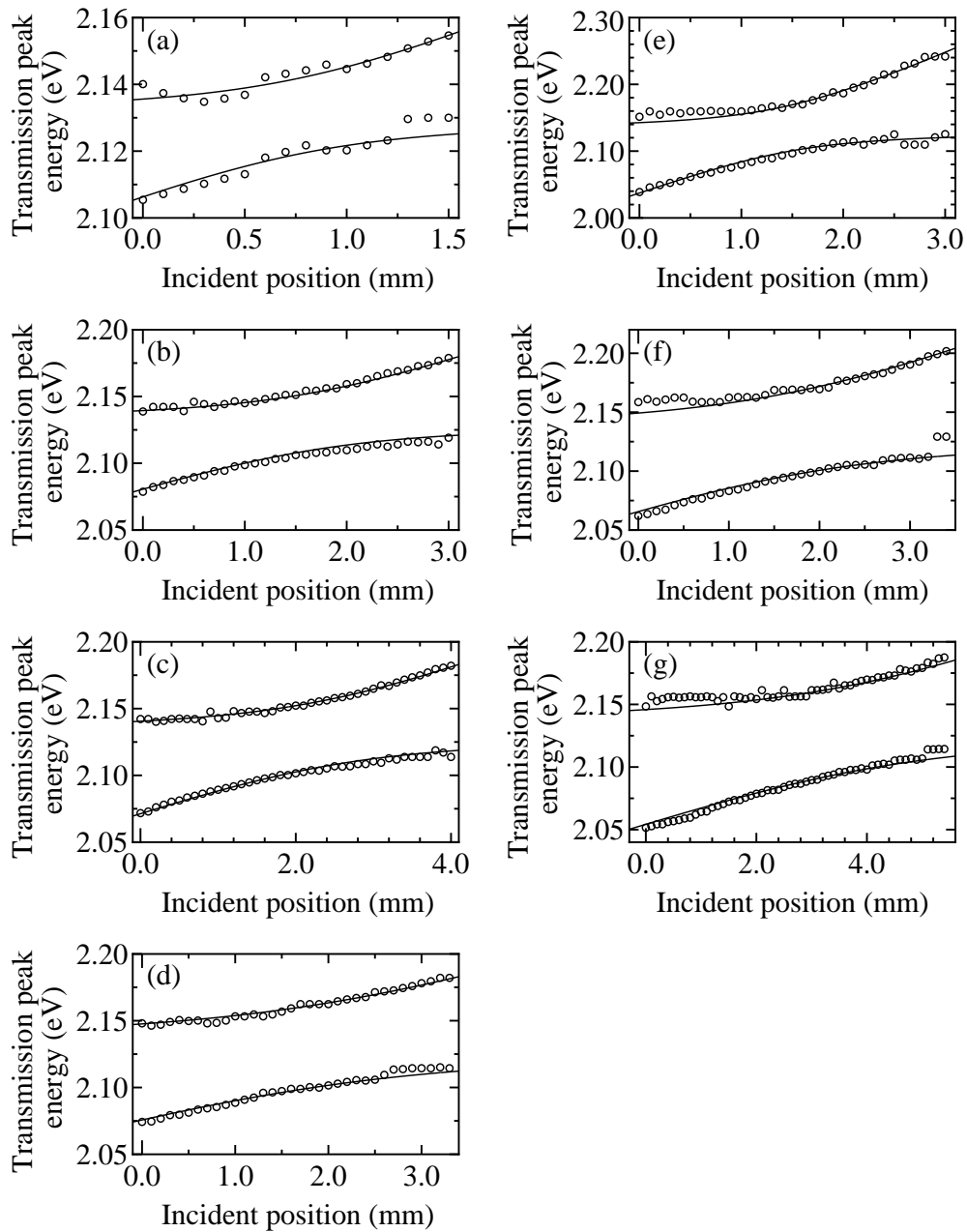


Figure 4.15 Dependence on the light-incident position of transmission-peak-energy of the one-dimensional photonic crystal microcavity containing PIC/gelatin thin film with various PIC concentration. The weight ratios of PIC to the gelatin in the samples were (a) 0.050, (b) 0.10, (c) 0.15, (d) 0.20, (e) 0.30, (f) 0.40, (g) 0.60. The open circles are the experimental results and the solid line is the fit curve.

Table 4.2 The dependence of the vacuum Rabi splitting energy on the PIC/gelatin weight ratio.

PIC/ gelatin weight ratio	Vacuum Rabi splitting energy (meV)
0.0	0.00
0.050	22.7
0.10	42.8
0.15	49.3
0.20	61.6
0.30	68.1
0.40	70.2
0.60	69.0

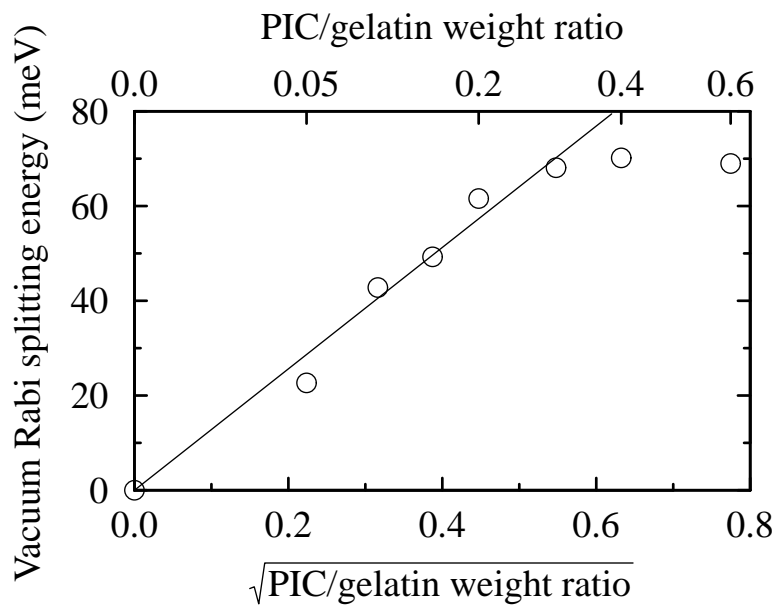


Figure 4.16 Dependence of vacuum Rabi splitting energy on the square root of the weight ratio of PIC to gelatin (open circles) [8]. The solid line is to guide the eyes.

距離が小さくなり、エネルギー移動が起こりやすくなったことが考えられる。励起された会合体のエネルギーが共振モードに移動するよりも速く他の会合体に移動すると会合体中の励起子と共振モードとの間のコヒーレンスが失われ、エネルギー移動が起こった会合体はポラリトン形成に寄与できなくなる。これによりポラリトン形成に寄与する分子の割合が減り、真空 Rabi 分裂エネルギーが飽和すると考えられる [8].

この仮説は第 4.3.3 項において議論した PIC/ gelatin 薄膜の表面微細構造の測定結果からも裏付けられる。会合体に由来したファイバー構造の数密度は概ね PIC 濃度が増加するに従って増加しており、会合体間のエネルギー移動が起こりやすくなっていると考えられる。さらに PIC/ gelatin = 0.60 の試料においては会合体が束になった fibril 構造と考えられる太いファイバー構造が観測された。Obara らはこのような fibril 構造を含む微小共振器に関して顕微分光を行い、fibril 構造を形成した PIC J 会合体は共振器ポラリトンの形成に寄与しなくなると報告している [1]。また、第 4.3.2 項で述べたように、PIC J 会合体の吸収ピークの線幅は色素濃度の増加に伴い大きくなった。PIC J 会合体の吸収ピークは Lorentz 関数でフィッティングできることから、その線幅は主に均一拡がりにより決定されていると考えられる。均一拡がりとは位相緩和時間の逆数で決定されるため、J 会合体の吸収ピークの線幅の増加は会合体間でエネルギー移動が起こって、位相緩和時間が減少したことを反映していると考えられる。以上の理由から、会合体間のエネルギー移動に伴い共振器ポラリトンの形成に寄与する会合体の割合が減少したことが真空 Rabi 分裂エネルギーが飽和した原因であると考えられる。

4.5 PIC J 会合体を含む 1 次元フォトニック結晶微小共振器の非線形透過分光

4.5.1 非線形透過スペクトルの測定

第 4.4 節で作製した 1DPC 微小共振器に関して非線形透過分光を行い、非線形光学特性の色素濃度依存性を調べた。実験には PIC/ gelatin = 0.050, 0.20, 0.60 の 3 つの試料を用いた。ここで、PIC/ gelatin はホストポリマーである gelatin に対する PIC の重量比を意味する。PIC/ gelatin = 0.050 においては会合体密度が小さいため、それらの非線形応答を足し合わせた巨視的な非線形応答は PIC 濃度が大きな試料に比べ小さい、あるいは微小すぎて観測できないことが予想される。さらに、PIC/ gelatin = 0.60 においては会合体間のエネルギー移動が起こることで、線形領域で真空 Rabi 分裂エネルギーが飽和したのと同様に、非線形領域でも PIC 濃度が小さな試料とは異なる光学応答が観測される可能性がある。一方、PIC/ gelatin = 0.20 は、線形領域において真空 Rabi 分裂が飽和せず、比較的大きな真空 Rabi 分裂が観測された色素濃度である。そこで、まず、PIC/ gelatin = 0.20 の試料に関して非線形透過分光を行い得られた結果を他の試料を用いて得られた結果と比較した。

非線形分光の励起光として、Mode Locked Ti: Sapphire レーザー (Mantis: Coherent, inc.) から出射した光を Ti: Sapphire 再生増幅器 (Legend Elite: Coherent, inc.) により増幅した。再生増幅器の平均出力は約 3.2 W、繰り返し周波数は 1 kHz、パルス幅

は 35 fs, 中心波長は 800 nm であった. 再生増幅器から出射された光の波長を Optical Parametric Amplifier (TOPAS: Coherent, inc.) を用いて変換し, 出射した波長 1164 nm の signal 光の第 2 高調波を実験に用いた. 第 2 高調波は Optical Parametric Amplifier から出射した signal 光をレンズを用いて BBO 結晶に集光することで発生させた. 発生した第 2 高調波をコリメーションレンズを用いて平行光線とした後, signal 光を熱線カットフィルタによりカットした. こうして得た励起光の波長は 582 nm であり, PIC J 会合体の吸収ピーク波長と一致している. また, 光源の繰り返し周波数が 1 kHz であることから, パルスとパルス間の時間間隔は 1 ms となり, これは PIC J 会合体が励起されてから緩和する時間スケールよりも十分に長い [5]. 従って, 励起状態が蓄積して色素が損傷を受ける可能性は低い. こうして発生させた励起光をレンズを用いて微小共振器の共振層に対して集光した. 試料を透過した光を受光素子の saturation が起こらない程度に弱めた後, CCD カメラ (NTE2/CCD-1024/256-OP/1: Princeton Instruments, Inc.) を接続した分光器 (CT-25C: 分光計器株式会社) に入射させた. 分光器に搭載された回折格子の刻みは 600 Groves/nm であった. 励起光のパルスエネルギーを可変 ND フィルターを用いて変化させ, 各励起パルスエネルギーにおける透過光の強度を測定することで, 共振器ポラリトンにおける非線形光学特性の色素濃度依存性を調査した.

Figure 4.17 (a) に PIC/gelatin = 0.20 の試料に対して非線形透過分光を行った際の透過光強度スペクトルを示す. パルスエネルギーの増加に伴い, 共振器ポラリトンに由来する 2 つの共振ピークの間で, 透過率が増加していることがわかる. この透過率増加に関して 2 通りの原因が考えられる. すなわち, 2 つの共振ピークの線幅が励起パルスエネルギーが大きくなるのに伴って増加した, あるいは 2 つの共振ピークの間から新たな共振ピークが出現した, という 2 つである. この透過率の増加の原因を調べるために, 測定したデータの中で最も透過率の変化の大きかった励起パルスエネルギーが 16 nJ/pulse の場合に関してフィッティングによるスペクトルのピーク分離解析を行った. 入射光は Gauss 関数により, 微小共振器の透過率は 2 つ, あるいは 3 つの Lorentz 関数の和により表せると仮定し, フィッティングのモデル関数としてこれらの積を用いた. 実験結果と 2 つのモデル関数によるフィッティングの結果を合わせて Figure 4.18 に示す. 2 つの Lorentz 関数によって構成されるフィッティング曲線は共振ピーク間で強度が下がっており, 2 本の共振ピークも実験値とは異なった値を示している. 一方で, 3 つの Lorentz 関数によって構成されるフィッティング曲線は共振ピークの裾の部分を除けば実験結果と非常によく一致している. 従って, 高パルスエネルギーで励起した際の透過高強度スペクトルは 3 本の共振ピークで構成されている可能性が高い. なお, 共振ピークの裾の部分における実験結果とフィッティング曲線の不一致の原因は, 入射光が完全な Gauss 関数ではないことや, 入射光のスポットサイズ中で共振器長が完全には均一ではないために共振ピークを完全な Lorentz 関数としては表せないことなどが考えられる. 以上を踏ま

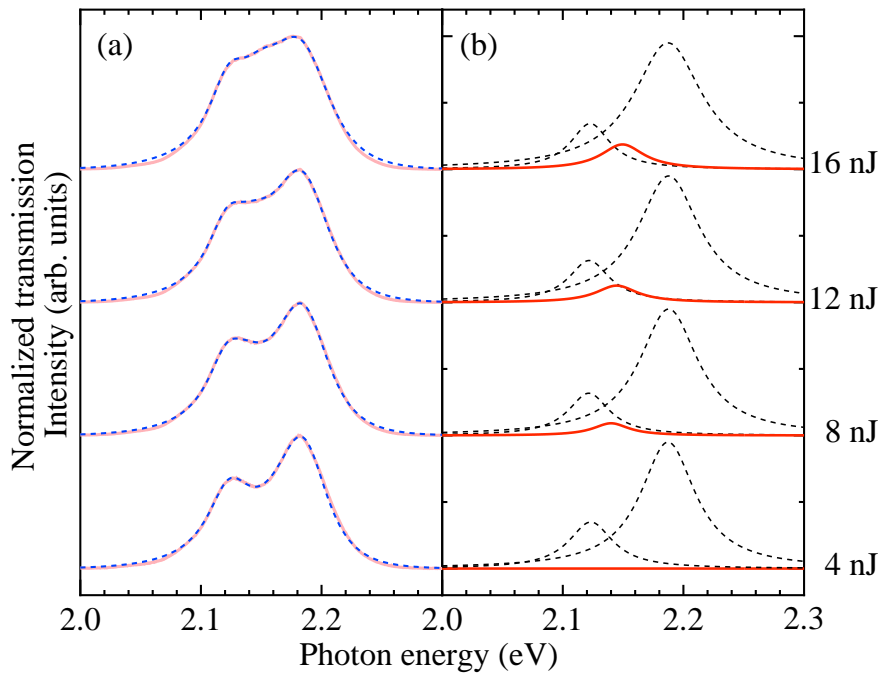


Figure 4.17 (a) Solid lines are the normalized transmission intensity spectra of the one-dimensional photonic crystal microcavity with $\text{PIC/gelatin} = 0.20$. Dotted lines are fitting curves for the experimental value. (b) Solid and dotted lines are three Lorentzian functions constituting the fitting curves. Specifically, the solid lines indicate the new peak appearing in the strong excitation condition [8].

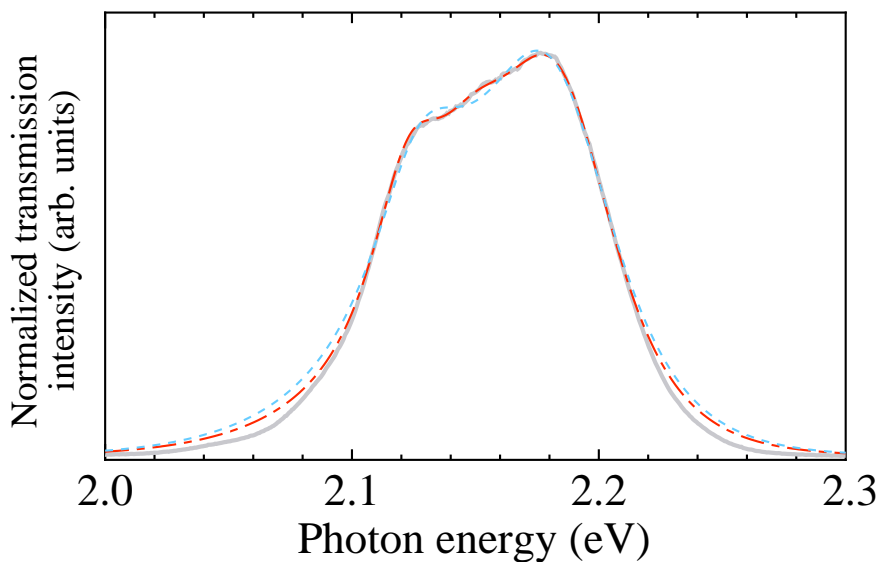


Figure 4.18 The solid line are the normalized transmission intensity spectra of the one-dimensional photonic crystal microcavity with $\text{PIC/gelatin} = 0.20$ when the excitation pulse energy was 16 nJ. The dashed and dotted-dashed lines are the fitting curves constituted 2 or 3 Lorentzian functions, respectively.

えて、3つの Lorentz 関数で構成されたモデル関数により実験結果をフィッティングし、それを Figure 4.17 (a) に破線で示す。どの励起パルスエネルギーにおいてもフィッティング曲線は実験結果とよく一致している。さらに、フィッティング曲線を構成する3つの Lorentz 関数を Figure 4.17 (b) に示す。励起パルスエネルギーが小さいとき、フィッティング関数はほぼ2つの Lorentz 関数により構成されている一方で、励起パルスエネルギーが大きくなるのにもなって3つめの Lorentz 関数の寄与が大きくなるのがわかる。これは励起パルスエネルギーの増加に伴い、共振器ポラリトンに由来する2つ共振ピークの間から3つ目の透過ピークが出現することを意味する。従って、共振器ポラリトン状態から Spectral triplet 状態への遷移を観測したと考えられる [8]。

4.5.2 非線形透過スペクトルにおける規格化差分透過強度の測定

PIC 濃度が低い領域における共振器ポラリトンの非線形光学応答について、さらに詳しく調べるために pump-probe 分光系を構築し、pump 光入射前後の probe 光の透過強度の変化を測定した。構築した pump-probe 分光系を Figure 4.19 に示す。透過強度スペクトル測定の際と同様に OPA より出射される signal 光の波長を 1164 nm に設定し、光軸に対する BBO 結晶の角度を調整することで、582 nm の光を得、測定に用いた。この光を BK7 製ウェッジ基板 (BS) により2つに分け、透過光を pump 光、反射光を

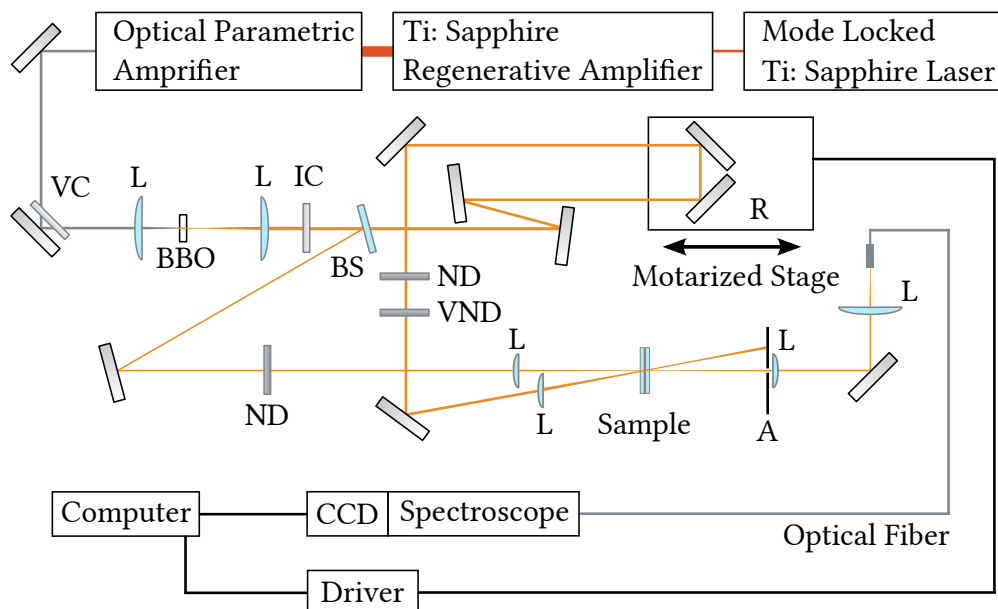


Figure 4.19 The schematic layout of the optical system for the pump-probe spectroscopy. L, BBO, BS, R and A are the Lens, $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ crystal, a beam splitter, a retroreflector, and an aperture, respectively. VC and IC are visible light- and IR-cut filters. ND is a ND filter and VND is a variable ND filter.

probe 光とした。次に、ステッピングモーターで稼働する超精密ステージに載せたリトリフレクター (R) により pump 光に対して時間遅延を与えた。さらに pump 光を ND フィルター (F4), 及び可変 ND フィルター (F5) に透過させることで, 1 nJ/pulse から 1.5 μ J/pulse の範囲でパルスエネルギーを変化させることができるようにした。probe 光も ND フィルター (F3) を透過させ, 0.1 nJ/pulse 程度のパルスエネルギーを持つようにした。こうして得た pump 光と probe 光を集光レンズを用いて試料中の一点に集光した。試料を透過した pump 光はアパーチャー (A) を用いてカットした。その後, コリメーションレンズ及び集光レンズを通して probe 光を光ファイバーに入射させ, CCD カメラに接続した分光器に導いた。

pump-probe 分光で得られたデータを解析する際によく用いられるのが差分透過強度 ΔT 及び規格化差分透過強度 $\Delta T/T$ である。pump パルスが試料に到達する前の probe 光透過強度を T_0 , 各遅延時間 t における probe 光透過強度を $T(t)$ とすると, ΔT は以下の式により定義される。

$$\Delta T \equiv T - T_0 \quad (4.2)$$

ΔT は pump パルスにより生じた probe 光透過強度の増分を表し, 特定の光子エネルギーにおける非線形性を評価する場合に有用である。一方で ΔT では非線形性の光子エネルギー依存性を定量的に評価することはできない。これは ΔT が試料を透過する前の probe 光強度および試料の吸収スペクトルに依存するためである。例えば, pump パルスが試料に到達する前の probe 光透過強度 T_0 に対して任意の遅延時間 $t = t'$ における probe 光透過強度 $T(t')$ が 2 倍になる場合を考える。 $T_0 = 100$ の場合, $\Delta T = 100$ となる。一方で, $T_0 = 50$ の場合には, $\Delta T = 50$ となり, 両者を単純に比較できないことが分かる。そこで, ΔT を pump パルスが試料に到達する前の probe 光透過強度 T_0 により規格化し, T_0 に対する probe 光強度の変化の割合を算出したものが規格化差分透過強度 $\Delta T/T$ である。 $\Delta T/T$ は ΔT およびバックグラウンドシグナル T_{BG} を用いて, 以下の式により定義される。

$$\Delta T/T \equiv \frac{\Delta T}{T_0 - T_{BG}} \quad (4.3)$$

$\Delta T/T$ を用いると試料の非線形性の光子エネルギー依存性を評価することができる。

構築した pump-probe 分光系を用いて PIC/gelatin = 0.050, 0.20, 0.60 の 1DPC 微小共振器におけるゼロ点付近の規格化差分透過強度 $\Delta T/T$ を測定した。pump 光を入射させていない場合の probe 光の非線形透過強度スペクトルと, $\Delta T/T$ スペクトルの励起パルスエネルギー依存性を Figure 4.20 に示す。まず, 非線形透過強度スペクトルを測定した PIC/gelatin = 0.20 の試料における測定結果について考える。 $\Delta T/T$ スペクトルに関して, 励起パルスエネルギーが大きくなるのに伴って, ポラリトンに由来する 2 つの透過ピークの間新しいピークが形成される様子が明確に観察できる。これは透過光強度ス

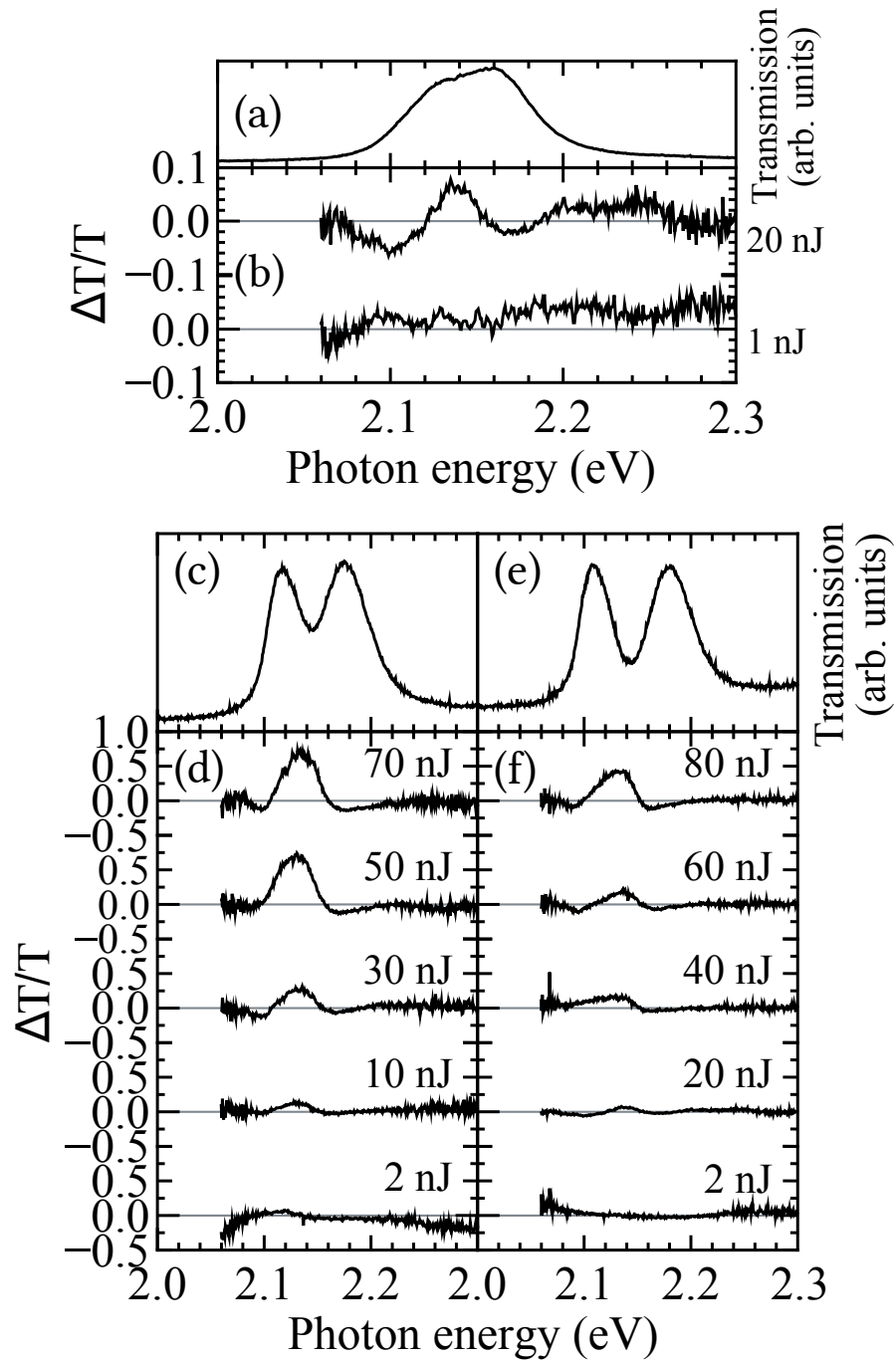


Figure 4.20 Transmission intensity spectra without pump pulse when PIC/gelatin = (a) 0.050, (c) 0.20, (e) 0.60. The $\Delta T/T$ spectra at the delay time $t = 0$ ps dependent on the various pump pulse energy when PIC/gelatin = (b) 0.050 [8], (d) 0.20 [8], (f) 0.60. Numbers at the right-side of the spectra indicate the pump-pulse energy. The gray lines indicate $\Delta T/T = 0$.

ペクトル測定で観測されたポラリトン状態から Spectral triplet 状態への遷移に対応した信号であると考えられる。一方で、新たに形成された 3 つ目のピークの両側には $\Delta T/T$ が負となる領域が存在することも分かった。

次に、 $\text{PIC/gelatin} = 0.050$ および 0.60 における測定結果に関して考える。どちらの測定結果においても、強励起条件においては $\text{PIC/gelatin} = 0.20$ の試料における高励起条件下の結果と同様の $\Delta T/T$ スペクトルが得られた。従って、当初の予想には反する結果であるが、会合体の数密度が小さく、非線形感受率が小さいことが予想される低濃度領域においても、会合体の数密度が大きく、会合体同士のエネルギー移動があることが予想される高濃度領域においても、Spectral triplet が形成されることが明らかになった [8]。Spectral triplet 状態は個々の会合体の非線形性に由来するため、色素濃度が低く会合体密度が小さい場合でも、真空 Rabi 分裂が明確に観測できる程度の会合体密度があれば高色素濃度の場合と定性的に同じ現象が観測されるのだと考えられる。これは高濃度の場合であっても同様で、会合体間のエネルギー移動があっても、大きな真空 Rabi 分裂が観測されている以上、大多数の会合体の光学特性はそれほど大きく変調されているわけではないと考えられる。このため、会合体密度がそれほど大きくない $\text{PIC/gelatin} = 0.050$ および 0.20 の場合と定性的には同じ現象が観測されたものと考えられる。

$\Delta T/T$ スペクトル中の 2 つのディップに関して考える。強結合状態における有機色素を含む微小共振器の共鳴 pump-probe 分光の報告は Virgili ら [6] と我々のグループ [5] によるもののみが知られている。Virgili らはこの報告で $\Delta T/T$ スペクトル中にいくつかのディップを観察している。彼女らは、これらのディップがポラリトン上枝および下枝準位から 2 励起子準位への遷移、および非励起励起子の一励起子準位から二励起子準位への遷移に起因すると考えている。彼らの提案したモデルにおけるエネルギー準位図を Figure 4.21 に示す。このモデルによって予測されるディップのエネルギーは、彼らの実験データとよく一致している。そこで、今回の実験で得られた $\Delta T/T$ スペクトルにおけるディップのエネルギーをこのモデルによって予想されるエネルギーと比較するには裸の PIC J 会合体における一励起子準位から二励起子準位への遷移のエネルギーを知る必要がある。そこで、微小共振器に挿入していない PIC J 会合体薄膜のゼロ点近傍における $\Delta T/T$ スペクトルを測定した。結果を Figure 4.22 に示す。2.13 eV 近傍にピーク、2.17 eV 近傍にディップが観測された。前者は PIC J 会合体の一励起子状態の吸収飽和、後者は一励起子状態から二励起子状態への遷移に対応した光励起吸収と考えられる。ここから計算されるディップのエネルギーと実験で得られたディップのエネルギーを Table 4.3 に示す。両者の値には一致しない箇所が多く、我々の系においては二励起子準位への遷移以外のメカニズムが $\Delta T/T$ スペクトルにおいてディップを形成したと考えられる。現在のところ、これらの特徴の起源を正確に結論づけることはできず、様々な説明が可能ではあるが、これらのディップを解釈することができるいくつかのモデルについて述べる。

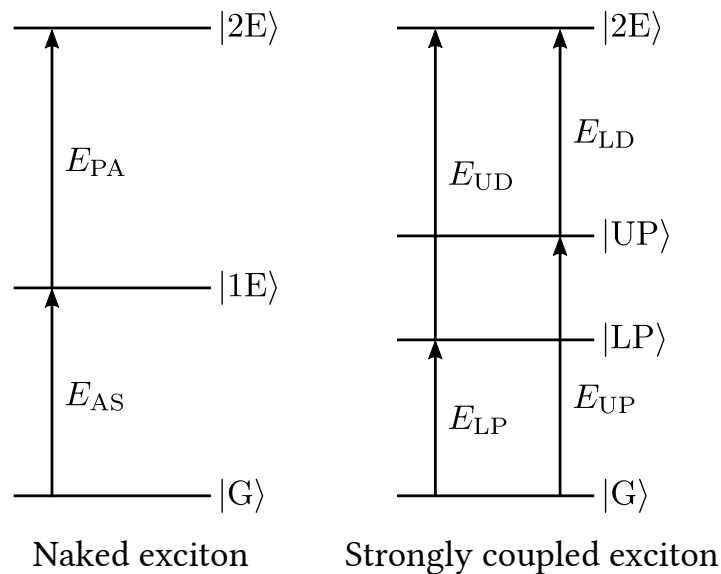


Figure 4.21 The scheme of the energy levels in the strongly coupled microcavity containing J aggregates proposed by Virgili *et al.* [6]. $|G\rangle$, $|1E\rangle$, $|2E\rangle$, $|LP\rangle$, and $|UP\rangle$ are the ground state, one-exciton state, two-exciton state, lower polariton state, and upper polariton state. E_{PA} and E_{AS} are the energy corresponding to the absorption saturation and photoinduced absorption of the naked exciton. E_{LP} , E_{UD} , E_{LD} , and E_{UD} are the energy corresponding to the lower polariton peak, upper polariton peak, the dip at lower energy side, and the dip at higher energy side in the $\Delta T/T$ spectra.

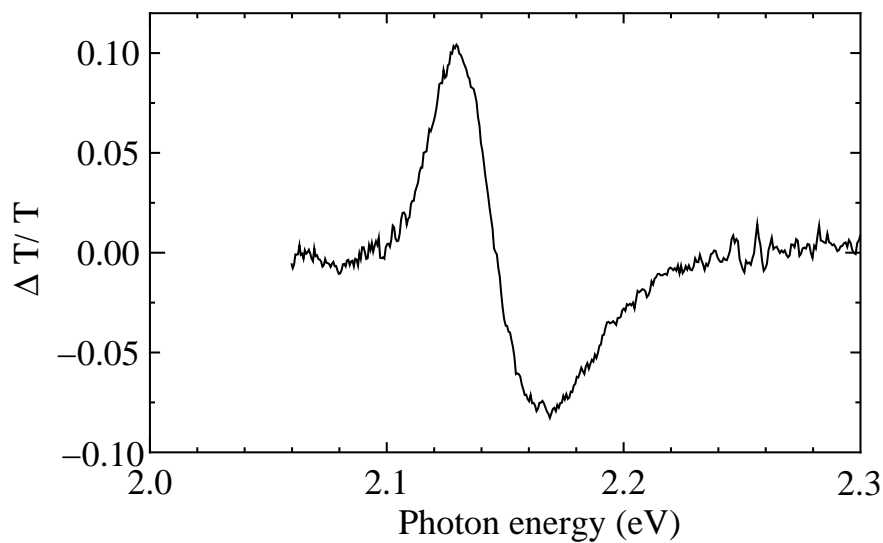


Figure 4.22 The $\Delta T/T$ spectrum at the delay time $t = 0$ ps of the naked thin film of J aggregate with $\text{PIC/gelatin} = 0.60$. The pump pulse energy was 200 nJ/pulse [8].

Table 4.3 The dependence of the energy of E_{LP} , E_{UP} , $E_{LD,exp}$, $E_{UD,exp}$, $E_{LD,cal}$, and $E_{UD,cal}$ on the PIC/gelatin weight ratio. E_{LP} , E_{UP} , $E_{LD,exp}$, $E_{UD,exp}$ are the experimentally observed lower polariton peak, upper polariton peak, dip at lower energy side in the $\Delta T/T$ spectra, and dip at higher energy side in the $\Delta T/T$ spectra, respectively. $E_{LD,cal}$ and $E_{UD,cal}$ are the energy of the dips calculated based on the model in ref. [6].

PIC/gelatin weight ratio	E_{LP}	E_{UP}	$E_{LD,exp}$	$E_{UD,exp}$	$E_{LD,cal}$	$E_{UD,cal}$
0.050	2.132	2.158	2.099	2.171	2.137	2.168
0.20	2.116	2.174	2.098	2.177	2.126	2.184
0.60	2.108	2.181	2.088	2.163	2.119	2.192

Kobayashi と Sasaki は裸の J 会合体の pump-probe 分光において負の遅延時間 ($t < 0$) で $\Delta T/T$ スペクトルのピークの両側で窪みを観測した [33]. 彼らは J 会合体の自由誘導減衰が $\Delta T/T$ スペクトルを変調し、ディップを生成することを示唆した. 今回の実験においても, レーザー光が 1DPC 微小共振器の基板に屈折させられてその光路が変化し, 遅延時間がわずかに負に変化した可能性がある.

Sasaki らは, pump 光の光子エネルギーが裸の J 会合体の $\Delta T/T$ スペクトルの形状に影響することを示した [34]. 彼らは pump 光子エネルギーが J 会合体の吸収ピークエネルギーよりも低い Anti-Stokes-Ramann 散乱の共鳴と一致する場合に, 吸収飽和によるピークの両側で 2 つのディップを観測した. このディップは AC-Stark 効果に由来したものである. 今回の実験においてポラリトン下枝のピークは Anti-Stokes-Ramann 散乱の共鳴と一致する可能性がある. このため, pump 光にはこの光子エネルギー成分が含まれており, 2 つのディップの形成に寄与した可能性がある.

さらに, Quochi らは共振モードが励起子遷移エネルギーからわずかに離調している場合の AC-Stark 効果によるポラリトン二重項のシフトについて議論した [35]. 今回の実験では pump 光を試料に対して斜入射させたため, pump 光に対する微小共振器の共鳴エネルギーは励起子遷移エネルギーに対してわずかにずれていると考えられる. このように微小共振器の共鳴エネルギーと励起子遷移エネルギーの間にずれがある場合, $\Delta T/T$ はポラリトンに由来する 2 つの透過ピークの近傍で負で—すなわちディップを形成し, 2 つの透過ピークの間では正となりピークを形成する. また, 2.17 eV の高エネルギー側のディップは裸の PIC J 集合体の 1 励起子から 2 励起子への光誘起吸収エネルギーとほぼ同じエネルギー帯に現れる. したがって, 高エネルギーのディップの形成には微小共振器と結合していない J 会合体における一励起子準位から二励起子準位への光励起吸収も寄与していると考えられる. Figure 4.20 に示すように, 高エネルギー側のディップの幅は低エネルギー側のディップの幅よりもわずかに広いのはこの影響ではないかと考えら

れる。

4.6 まとめ

本章では pseudoisocyanine (PIC) J 会合体における分子の凝集形態と共振器ポラリトンの線形・非線形光学特性の関係を調べた。まず、有機分子が 1 次元鎖状に配列した会合体構造における遷移エネルギーのシフトについて理論的背景を簡単に説明した。その後、会合体を形成する最も代表的な有機色素分子である PIC を用いて J 会合体を含む薄膜を作製し、その吸収・発光スペクトルを測定した。これにより実際に測定される光学特性と理論との定性的な整合性を確認した。次に今回の実験で使用した cyanine 色素の一般的な性質と PIC J 会合体の微細構造に関する先行研究について紹介した。

次に、裸の PIC J 会合体を分散させた gelatin 薄膜の光学特性と表面微細構造の色素濃度依存性を調べた。吸収スペクトル測定の結果、PIC J 会合体による吸収ピークの面積—すなわち、会合体数と振動子強度の積—は色素濃度に比例して増加することが分かった。さらにダイナミックフォース顕微鏡による表面微細構造の測定の結果、gelatin に対する PIC の重量比が低い場合、J 会合体の密度は単調に増加することが明らかになった。また、gelatin に対する PIC の重量比が 0.60 と大きい場合には、PIC J 会合体が束になった fibril 構造が形成されることがわかった [8]。

さらに、PIC J 会合体を含む 1 次元フォトニック結晶微小共振器における真空 Rabi 分裂エネルギーの有機色素濃度依存性を調査した。線形透過分光により、PIC 濃度が低い場合、共振器ポラリトンの真空 Rabi 分裂エネルギーは有機色素濃度の $1/2$ 乗に比例することがわかった。これは真空 Rabi 分裂エネルギーが会合体密度と振動子強度の積の $1/2$ 乗に比例するためであると考えられる。それに対して PIC の濃度が高くなると真空 Rabi 分裂エネルギーは飽和した。この原因は fibril 構造が形成されるほど会合体密度が高くなったことで、会合体間のエネルギー移動が起これ、微小共振器と会合体間のコヒーレントなエネルギー交換が妨げられたからだと考えられる [8]。

線形光学特性が色素濃度に依存して変化したことから、非線形光学特性も色素濃度に依存して変化することを期待して、非線形透過分光を行った。PIC/gelatin = 0.20 の試料において、透過強度スペクトルに対してピーク分離解析を行うことで、強励起条件下では Spectral triplet 状態が形成されることを示した。次に、PIC/gelatin = 0.050, 0.20, および 0.60 の試料に関して pump-probe 分光を行い、ゼロ点近傍の $\Delta T/T$ スペクトルを測定した。結果として、当初の予想に反して全ての試料で同じ形状の信号が観測されたことから色素濃度に関わらず、PIC J 会合体を含む 1DPC 微小共振器においては Spectral triplet 状態が形成されることが明らかになった [8]。Spectral triplet 状態は個々の会合体の非線形性に由来するため、同じような光学特性を持つ有機色素会合体が多数存在する

場合，定性的には同じような非線形光学特性が観測されるのだと考えられる．

参考文献

- [1] Yuki Obara, Keita Saitoh, Masaru Oda, and Toshiro Tani. Anomalous reflection properties in high density limit fibril shaped PIC-J aggregates in microcavity structure. *physica status solidi (c)*, Vol. 8, pp. 595–597, 2011.
- [2] R. Houdré, J. L. Gibernon, P. Pellandini, R. P. Stanley, U. Oesterle, C. Weisbuch, J. O’Gorman, B. Roycroft, and M. Illegems. Saturation of the strong-coupling regime in a semiconductor microcavity: Free-carrier bleaching of cavity polaritons. *Physical Review B*, Vol. 52, pp. 7810–7813, 1995.
- [3] F. Quochi, G. Bongiovanni, A. Mura, J. L. Staehli, B. Deveaud, R. P. Stanley, U. Oesterle, and R. Houdré. Strongly Driven Semiconductor Microcavities: From the Polariton Doublet to an ac Stark Triplet. *Physical Review Letters*, Vol. 80, pp. 4733–4736, 1998.
- [4] F. Quochi, C. Ciuti, G. Bongiovanni, A. Mura, M. Saba, U. Oesterle, M. A. Dupertuis, J. L. Staehli, and B. Deveaud. Strong coherent gain from semiconductor microcavities in the regime of excitonic saturation. *Physical Review B*, Vol. 59, pp. R15594–R15597, 1999.
- [5] Kenta Ishii, Shunsuke Nakanishi, , and Noriaki Tsurumachi. Ultrafast transition between polariton doublet and alternating current Stark triplet in organic one-dimensional photonic crystal microcavity. *Applied Physics Letters*, Vol. 103, p. 013301, 2013.
- [6] T. Virgili, D. Coles, A. M. Adawi, C. Clark, P. Michetti, S. K. Rajendran, D. Brida, D. Polli, G. Cerullo, and D. G. Lidzey. Ultrafast polariton relaxation dynamics in an organic semiconductor microcavity. *Physical Review B*, Vol. 83, p. 245309, 2011.
- [7] Alex Hayat, Christoph Lange, Lee A. Rozema, Ardavan Darabi, Henry M. van Driel, Aephraim M. Steinberg, Bryan Nelsen, David W. Snoke, Loren N. Pfeiffer, and Kenneth W. West. Dynamic Stark Effect in Strongly Coupled Microcavity Exciton Polaritons. *Physical Review Lett.*, Vol. 109, p. 033605, 2012.
- [8] Makoto Suzuki, Tomohiro Sakata, Ryouya Takenobu, Shinobu Uemura, Hayato Miyagawa, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Dye concentration dependence of spectral triplet in one-dimensional photonic crystal with cyanine dye J-aggregate in strong coupling regime. *Applied Physics Letters*, Vol. 111, p. 163302, 2017.

- [9] Eion G. McRae and Michael Kasha. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 28, No. 4, pp. 721–722, 1958.
- [10] 水口仁. 顔料結晶における励起子相互作用と J 会合体との関連性について. Vol. 5, pp. 268–277, 2007.
- [11] Ferrnando López Arbeloa, Virginia Martínez Martínez, Teresa Arbeloa, and Iñigo López Arbeloa. Photoresponse and anisotropy of rhodamine dye intercalated in ordered clay layered films . *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 8, pp. 85–108, 2007.
- [12] Edwin E. Jelley. Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. *Nature*, Vol. 138, No. 3502, pp. 1009–1010, 1936.
- [13] Edwin E. Jelley. Molecular, Nematic and Crystal States of I: I-Diethyl-Cyanine Chloride . *Nature*, Vol. 139, No. 3519, pp. 631–632, 1937.
- [14] G. Scheibe, L. Kandler, and H. Ecker. Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von organischen Farbstoffen. *Naturwissenschaften*, Vol. 25, pp. 75–75, 1937.
- [15] G. Scheibe. Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen. *Kolloid-Zeitschrift*, Vol. 82, No. 1, pp. 1–14, 1938.
- [16] 三沢和彦. 有機色素の自己組織ナノ構造体— J 会合体. Vol. 69, pp. 1401–1411, 2000.
- [17] Frank Würthner, Theo E. Kaiser, and Chantu R. Saha-Möller. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 50, pp. 3376–3410, 2011.
- [18] Herbert van Amerongen, Leonas Valkunas, and Rink van Grondelle. *Photosynthetic EXCITONS*, pp. 2–8. World Scientific.
- [19] V. I. Avdeeva and B. I. Shapiro. J -Aggregation of Cyanine Dyes in Gelatin Solutions and Matrices. *Doklady Physical Chemistry*, Vol. 389, pp. 62–64, 2002.
- [20] C. Greville Williams. Research on chinoline and homologues. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, Vol. 21, pp. 377–401, 1856.
- [21] Walter Spalteholz. Ueber farbstoffe aus dem steinkohlentheerchinolin. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Vol. 16, pp. 1847–1852, 1856.
- [22] Th. Förster. Energiewanderung und Fluoreszenz. *Naturwissenschaften*, Vol. 33, pp. 166–175, 1946.
- [23] G. Scheibe, F. Haimerl, and W. Hoppe. Über die ursache des cirkulardichroismus

- der “reversibel polymeren” des pseudoisocyanins. *Tetrahedron Letters*, Vol. 11, pp. 3067 – 3070, 1970.
- [24] Takayoshi Kobayashi and Kazuhiko Misawa. Hierarchical structure of one-dimensional J-aggregates. *Journal of Luminescence*, Vol. 72 – 74, pp. 38 – 40, 1997.
- [25] Takayoshi Kobayashi. Giant Static Dipole Moment in Pseudoisocyanine J-Aggregate with a Hierarchical Structure. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 314, pp. 1–11, 1998.
- [26] Henk Fidder, Jacob Terpstra, and Douwe A. Wiersma. Dynamics of Frenkel excitons in disordered molecular aggregates. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 94, pp. 6895–6907, 1991.
- [27] Jasper Knoester. Nonlinear optical line shapes of disordered molecular aggregates: Motional narrowing and the effect of intersite correlations. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 99, pp. 8466–8479, 1993.
- [28] James R. Durrant, Jasper Knoester, and Douwe A. Wiersma. Local energetic disorder in molecular aggregates probed by the one-exciton to two-exciton transition. *Chemical Physics Letters*, Vol. 222, pp. 450 – 456, 1994.
- [29] H. von Berlepsch, C. Böttcher, and L. Dähne. Structure of J-Aggregates of Pseudoisocyanine Dye in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, pp. 8792–8799, 2000.
- [30] Yasutaka Kitahama, Tomoaki Yago, Akihiro Furube, and Ryuzi Katoh. Formation process of micrometer-sized pseudoisocyanine J-aggregates studied by single-aggregate fluorescence spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, Vol. 457, pp. 427 – 433, 2008.
- [31] Martin Vacha, Masaaki Saeki, Osamu Isobe, Ken-ichi Hashizume, and Toshiro Tani. Mapping the orientation of exciton transition dipoles along individual nanostructures of molecular J-aggregates. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, pp. 4973–4976, 2001.
- [32] Martin Vacha, Masaaki Saeki, Makoto Furuki, Lyong Sun Pu, Ken ichi Hashizume, and Toshiro Tani. Optical properties of individual nanostructures of molecular J-aggregates. *Journal of Luminescence*, Vol. 98, pp. 35 – 40, 2002.
- [33] Shunsuke Kobayashi and Fumio Sasaki. Ultrafast spectroscopy of PICBr J aggregates: the dynamics of large coherence length exciton. *Journal of Luminescence*, Vol. 58, pp. 113 – 116, 1994.

-
- [34] F. Sasaki, T. Kato, and S. Kobayashi. Coherent transients of virtual excitons in pseudoisocyanine J aggregates: Intermediate exciton-phonon interaction system. *Physical Review B*, Vol. 63, p. 205411, 2001.
- [35] F. Quochi, M. Saba, C. Ciuti, R. P. Stanley, R. Houdré, U. Oesterle, J. L. Staehli, B. Deveaud, G. Bongiovanni, and A. Mura. Direct observation of an ac Stark splitting in semiconductor microcavities excited above the continuum onset. *Physical Review B*, Vol. 61, pp. R5113–R5116, 2000.

第 5 章

液晶性有機半導体を含む微小共振器の透過分光

5.1 はじめに

半導体は今日のエレクトロニクス技術を支える重要な材料である。その中でも近年盛んに研究されている材料の 1 つが有機半導体である。有機半導体は軽量性や柔軟性、環境負荷の低い製造プロセスなど無機半導体にはない特徴を数多く有しており、実際に有機 Electroluminescence 素子（有機 EL）などの製品に利用されている。一方で、高いキャリア移動度を実現しようとする柔軟性や作製の簡便性が損なわれるなど、広い分野に渡って有機半導体が普及するためには多くの問題点が残されている。こういった問題点を解決するために様々な有機化合物が研究されている。液晶性有機半導体はその中の 1 つであり、自己組織化機能を利用することで柔軟性と高い電気伝導度、環境負荷の低い製造プロセスを並立できる可能性を秘めている。

液晶性有機半導体は、将来的に無機半導体に代わり様々なデバイスに応用される可能性がある。しかし、これまで微小共振器中における液晶性有機半導体と光の相互作用に関する研究は非常に少なく、本研究以前には Tropf らによる報告が知られるのみであった [1]。彼らは J 会合体を形成する液晶性有機半導体を挿入した金属微小共振器における分散関係を調べ、320 meV という比較的大きな真空 Rabi 分裂エネルギーを観測した。さらに、分子双極子モーメントの配列秩序を反映した複素屈折率を仮定して透過スペクトルをシミュレーションし実験結果と比較することで、液晶分子の遷移双極子モーメントが基板に平行に配列していることを確認した。一方で、液晶分子の配列—すなわち凝集状態—を反映した共振器ポラリトンの光学特性における偏光依存性は確かめられていない。例えば、分子配列に配向秩序がある場合、光に共鳴する分子の数は光の偏光方向に依存して変化する。従って、真空 Rabi 分裂エネルギーを光の偏光方向によって変化させることが可能と

なる．そこで本研究では perylene 系液晶性有機半導体を friction transfer 法によって配向させ 1 次元フォトニック結晶 (1DPC) 微小共振器に挿入し，その光学特性の偏光依存性を調べた [2]．さらに，融液浸透法により作製した 1DPC 微小共振器についてもその光学特性を調べたので報告する [2]．

本章ではまず有機半導体，次に液晶性有機半導体の一般的な特徴を紹介した後に，perylene 系液晶性有機半導体に関して，その光学特性を議論する上で重要な自己組織化した際の微細構造についての先行研究を紹介する．その後，friction transfer 法を用いて作製した 1DPC 微小共振器の偏光透過分光，および融液浸透法を用いて作製した 1DPC 微小共振器の無偏光透過分光について報告する [2]．最後に本章のまとめを記す．

5.2 有機半導体

5.2.1 有機半導体

今日の情報社会は情報通信を担う半導体素子なしでは成立し得なかった．20 世紀中頃に Shockley らによりトランジスタが発明されて以降 [3, 4]，無機半導体デバイス製造技術は盛んに研究された．Si などの真性半導体に対して不純物元素を微量に添加することで n 型，あるいは p 型半導体を自在に作り出すドーピング技術の発展，フォトリソグラフィを始めとする微細加工技術の発展，さらには GaAs, GaN のように 2 種類以上の原子を共有結合させることで多様な物性を実現する化合物半導体に関する研究などはその一部である．コンピュータを始めとする電子機器はこれらの技術を駆使して製造される集積回路の集合体であり，無機半導体は現代社会を支える非常に重要な材料である．一方で，上で述べたような技術は一般的にドライプロセスで高真空が必要とされる場合が多い．その上，これらの技術を用いるために前提となるのは純度が高く—例えば eleven nine (99.99999999 %) という言葉がよく知られている—結晶欠陥の少ない単結晶インゴットを作製できるウェハー製造技術であり，高品質の半導体材料を製造するための不純物除去や結晶成長には大電力が必要となる．従って無機半導体は高価で環境負荷の高い材料と言える．

一方で近年盛んに研究されている材料として有機半導体がある．有機半導体とは上述の Si や GaAs などの無機半導体同様に誘電体と金属の中間の電気伝導度を示す有機材料である．有機半導体研究の先駆けとなったのは 1950 年代の Akamatsu らによる研究である．彼らは perylene-bromine 錯体が高い電気伝導度を示すことを発見し，有機半導体の概念を提唱した [5]．さらに 1970 年代には Shirakawa らが重合度が大きな polyacetylene の薄膜化に成功し，この共役高分子薄膜に対してハロゲン元素をドーピングすることで高い電気伝導度を実現した [6]．これにより Shirakawa は共同研究者である

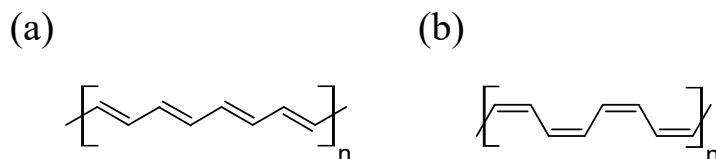


Figure 5.1 Chemical structure of (a) trans-polyacetylene and (b) cis-polyacetylene.

Heeger, MacDiarmid とともに 2000 年にノーベル賞を受賞し、有機半導体は大きな注目を集めるようになった。無機半導体材料の生成に比べると、このような有機半導体の合成に必要な電力は格段に少なく、またウェットプロセスや比較的低温でのドライプロセスなど、無機半導体に比べると低コストかつ省エネルギーな手法でデバイスを作製できる。特に、ウェットプロセスを用いる場合にはフォトリソグラフィのような複雑な工程を用いずにインクジェット法等の方法でパターンを印刷できるという無機半導体に対する大きなアドヴァンテージが存在する。

一般的に有機半導体における高いキャリア移動度は有機分子中の π 電子共役系に由来する [7]。すなわち、非局在化された π 電子が π 電子共役系を通して移動することで電気が流れる。従って有機分子中において芳香族環や二重結合、三重結合に由来する π 電子が非局在化している場合、その有機材料は高い電気伝導性を実現するポテンシャルを秘めていることになる。例えば、Shirakawa らが薄膜化に成功した polyacetylene は図 5.1 に示すように単結合と二重結合の繰り返し構造を含んでおり、二重結合に由来する π 電子は炭化水素鎖全体に渡って非局在化する。こうして形成された π 電子共役系がキャリアの通り道となる。

さらに、高いキャリア移動度を実現するためには分子が π 共役電子系を持つだけでは十分ではなく、分子間でのキャリアの挙動も考えなければならない [7]。すなわち、分子が規則正しく配列し隣同士の分子の π 軌道が大きく重なり合うことで、キャリアが分子間をスムーズに移動できるようにすることが必要である。一方で、分子が規則正しく配列していない系では、分子間で π 軌道の重なりが途切れ、キャリアに対するポテンシャル障壁が形成される。このような場合、キャリアは電場や熱などからエネルギーを受け取ることで、ポテンシャルを飛び越えて別の分子に移ることになる。この伝導機構はホッピング伝導と呼ばれる。実際の有機半導体内の電気伝導はバンド伝導とホッピング伝導が混在したものとなり、どちらが優勢になるかは系における分子配列の秩序性によって決まる。

現在提案されている有機半導体は、主に (1) perylene などの低分子量分子の単結晶、(2) polyacetylene のような分子量の大きな共役高分子 の 2 つに分けられる [7]。一般的に (1) においては分子配列の秩序性は高く、バンド伝導が支配的となるため、高い電気伝導度を実現できる。しかし高い結晶性を得られる材料では分子同士が強く結びついているため製膜のために真空プロセスを用いる必要があり、柔軟性も低い。このため有機半導

体のアドヴァンテージを十分に生かすことは難しい。一方で (2) においては溶液プロセスにより柔軟性の高い薄膜が作製可能であるが、その凝集形態はアモルファスである。このような系では分子間の秩序性は低くホッピング伝導が支配的になる。従って電気伝導度は (1) に比べて低くなる。このように柔軟性や簡便な製膜方法といった有機半導体のアドヴァンテージと電気伝導度は Trade-off の関係となっている。このような状況を打開し、相反する 2 つの特性を両立させるために提案されたのが液晶性有機半導体である。

5.2.2 液晶性有機半導体

液晶とは結晶固体と液体の中間状態の 1 つである。図 5.2 (a) に示すように、結晶は分子の 3 次元的な位置（位置秩序）と分子の配向方向（配向秩序）が両立された状態である。一方、図 5.2 (b) に示すように、液体においてはこの 2 つの秩序は失われている。液晶においては、図 5.2 (d), (e), (f) に示すように、配向秩序は保持されるが、位置秩序は消滅する。なお、あくまで 3 次元にわたる位置秩序が失われているのであり、1 次元あるいは 2 次元的位置の秩序まで失われているとは限らない。逆に図 5.2 (c) のように配向秩序が消滅し位置秩序が保たれている物質を柔粘性結晶と呼ぶ。

液晶の構造は図 5.2 (d), (e), (f) に示すように分子の種類と配向方向により分類されている。今日、最も普及している液晶分子を利用した製品は液晶ディスプレイである。液晶ディスプレイに利用されているのはネマチック液晶で、細長い分子が一定方向にそろって並んだ状態となる [7]。この場合、分子は長軸の方向に自由に運動できるため、 π 電子

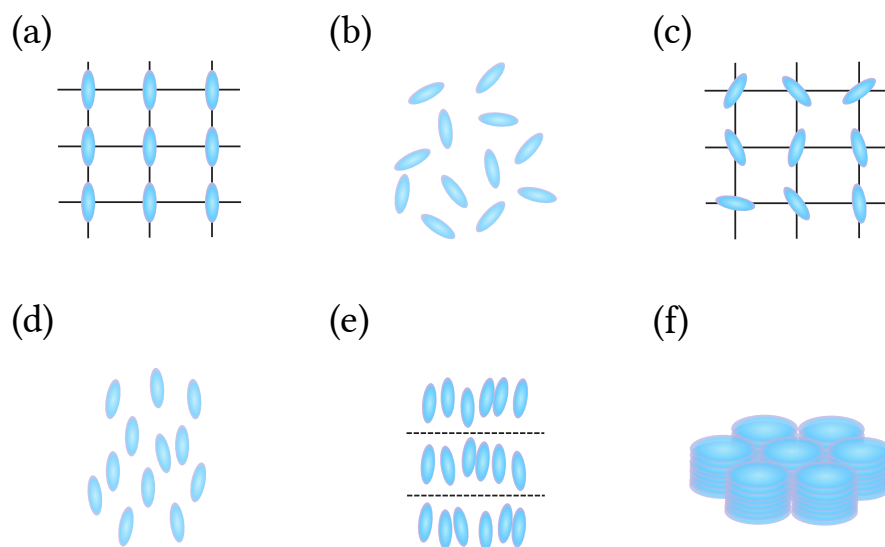


Figure 5.2 The schematic illustration of a molecular arrangement in a (a) crystal, (b) liquid, (c) plastic-crystal, and (d-f) liquid-crystal. (d), (e), and (f) describe the nematic, smectic, and columnar phase, respectively [7].

共役系の重なりはそれほど大きくはならない。一方で、例えば 5.2 (f) のコラムナー相は π 電子共役系を持つ芳香族間が積み重なることで形成されるため分子間でのキャリアの移動が容易になる [7]。しかも、液晶は自己組織的にこのような構造を形成するため、分子間の秩序性が高い薄膜を溶液プロセスによって容易に作製可能である。これらの性質は第 5.2.1 節の末尾で示した trade-off の関係を解決するものとして注目されている。液晶性分子で構成される有機半導体は液晶性有機半導体と呼ばれる。

5.2.3 perylene 系液晶性有機半導体の自己組織化に関する先行研究

本研究では材料創造工学科 舟橋研正浩 教授の研究室よりご提供いただいた液晶性有機半導体である perylene tetracarboxylic acid bisimide (PTCBI) 誘導体を用いて共振器ポラリトンを観測しようと試みた。側鎖を持たない PTCBI 結晶においては分子が H 会合体型に積み重なっていることが知られている [8]。第 4.2.1 項でも述べた通り、このような H 会合体型の構造においては発光は消失する。しかし、液晶性の PTCBI 誘導体は導入する側鎖によって多様な分子配列をとることが知られており [9–12]、発光を観測したという報告は数多く存在している [10–15]。液晶性分子を用いて初めて共振器ポラリトンを観測した Tropf らが用いたのもこのような分子の 1 つである [1]。この分子では側鎖の嵩高い置換基によりペリレン骨格同士の分子間相互作用が阻害されるとともに、PTCBI におけるアミンとカルボニル基の間に水素結合が生じることで J 会合体が形成される [16]。

5.2.4 側鎖に oligosiloxane を含む perylene 系液晶性有機半導体

本研究で使用した PTCBI 誘導体の分子構造を図 5.3 (a) に示す。PTCBI の側鎖に oligosiloxane 鎖を導入した構造となっている。このような分子構造はキャリア伝導を担い π 共役系を形成する perylene 骨格部分と、perylene 骨格同士の距離を調整し液晶性を発現させる oligosiloxane 鎖部分がナノ相分離を引き起こすことを意図して設計されている。これによりこの化合物は室温においても図 5.3 (b) に示すレクタンギュラーコラムナー相を形成し、電気伝導度 $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示す液晶性有機半導体として機能する [17]。

液晶性 PTCBI 誘導体の光学特性について考える。まず、単量体の吸収スペクトルを測定するために、液晶性 PTCBI 誘導体をクロロホルムに溶解させた溶液を作製した。濃度が 10^{-5} mol/L となるように液晶性 PTCBI 誘導体をクロロホルムに溶解させた。さらに、作製した溶液の一部を採り、光路長 1 mm の石英ガラスセルに入れた際にディテクタが飽和しない濃度まで希釈したものを試料とした。図 5.4 (a) に測定した吸収スペクトルを示す。2.38, 2.55, 2.72, 2.88 eV 付近に明確な吸収ピークを観測した。いずれの

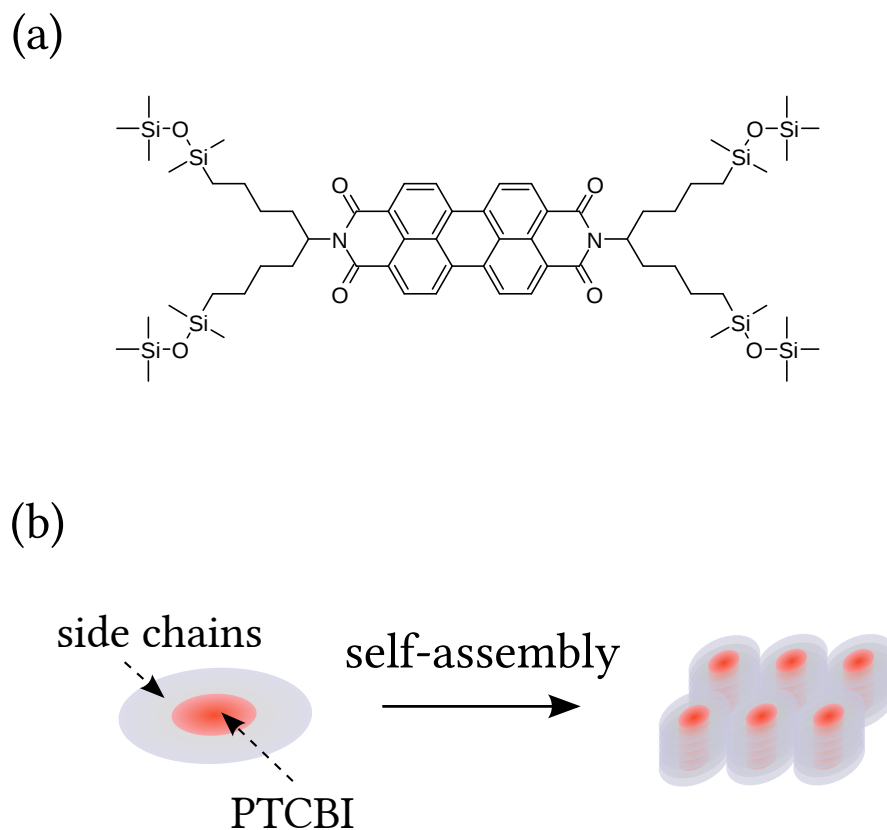


Figure 5.3 (a) Chemical structure of perylene tetracarboxylic bisimide (PTCBI) derivative with four 1,1,1,3,3-pentamethyldisiloxane chains which was used in this study. (b) The schematic illustration of the rectangular columnar LC phase [17].

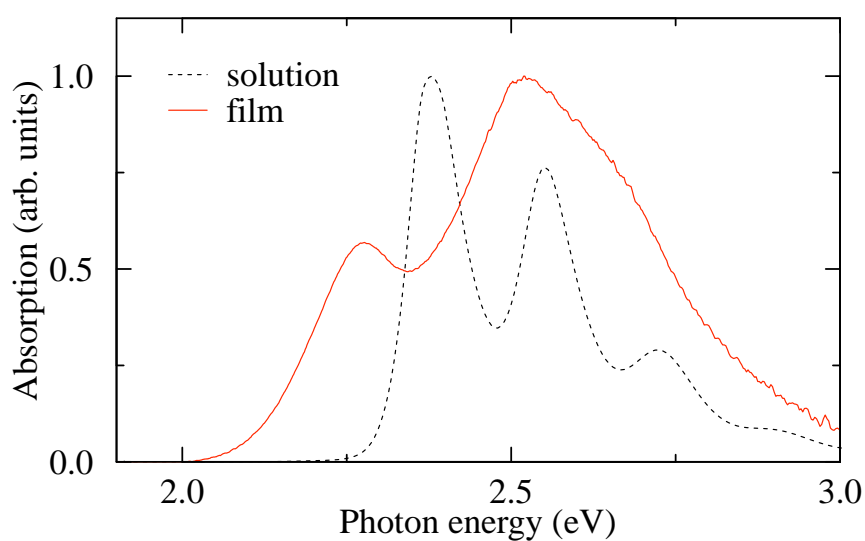


Figure 5.4 Absorption spectra of the chloroform solution of the PTCBI derivative (dashed line) and the liquid-crystalline (LC) PTCBI film (solid line) at room temperature [2].

ピークにおいても隣のピークとの間のエネルギー差は 0.16 から 0.17 eV でほぼ等間隔であった。このことから溶液試料では分子のエネルギー準位は調和振動子モデルにより記述でき、吸収スペクトルは単量体における振動電子遷移を反映したものであると考えられる。次に液晶性 PTCBI 誘導体薄膜を作製し、吸収スペクトルの測定を行った。この薄膜は第 5.4.1 項で述べる融液浸透法 [18,19] によって作製されたものである。この薄膜中には溶媒が存在しないため分子は凝集し液晶相を形成していると考えられる。測定した吸収スペクトルを Figure 5.4 に示す。凝集により分子間に相互作用が生じ、吸収バンドの線幅は溶液試料の場合と比較して広がっている。この吸収バンドは複数のピークにより構成されており、その大部分は溶液試料における吸収バンドと同じエネルギー帯に位置している。一方で、溶液試料よりも低エネルギー側の 2.26 eV に溶液試料では観測されなかった新しい吸収ピークが観測された。凝集した perylene 系液晶性有機半導体における同様の現象は過去に報告されており [12,14,15]、カラムナー相が形成されたことに由来すると考えられている。

5.3 Friction transfer を利用して作製した液晶性 PTCBI 誘導体薄膜を含む微小共振器

5.3.1 Friction transfer 法による液晶性 PTCBI 誘導体配向薄膜の作製と評価

本研究では液晶性 PTCBI 誘導体を配列させるために friction transfer 法を用いた。図 5.5 にその方法の模式図を示す。まず、液晶性 PTCBI 誘導体を 28.5 mmol/L の濃度となるようにクロロホルムに溶解させた。BK7 基板をホットステージ上に置き、300 °C に加熱した。この時、基板全体が均等な温度となるよう、十分長い時間 (25 分間) 加熱し続けた。加熱した基板表面に対して polytetrafluoroethylene (PTFE) を用いて rubbing 処理を行い、PTFE 繊維を rubbing 方向に沿って配向させた。その後、基板温度が室温程度となるまで冷却した後、作製した PTCBI 溶液をスピコートした。この時、回転数 2000 rpm で 10 秒スピコートした後、さらに連続して回転数 4000 rpm で 60 秒間製膜処理を行った。このような friction transfer 法を用いて製膜した液晶性 PTCBI 誘導体は Figure 5.5 に示すように、rubbing 方向に沿ってカラムナー構造を形成すると考えられている [17]。

Friction transfer 法により製膜した液晶性 PTCBI 薄膜において、分子が rubbing 方向に沿って配向していることを確かめるために吸収スペクトルの偏光依存性を測定した。そのために、Figure 4.11 で示した光学系に偏光板を導入し、入射光の偏光を制御できるようにした。使用した光学系の配置図を Figure 5.6 に示す。分光器および検出器とし

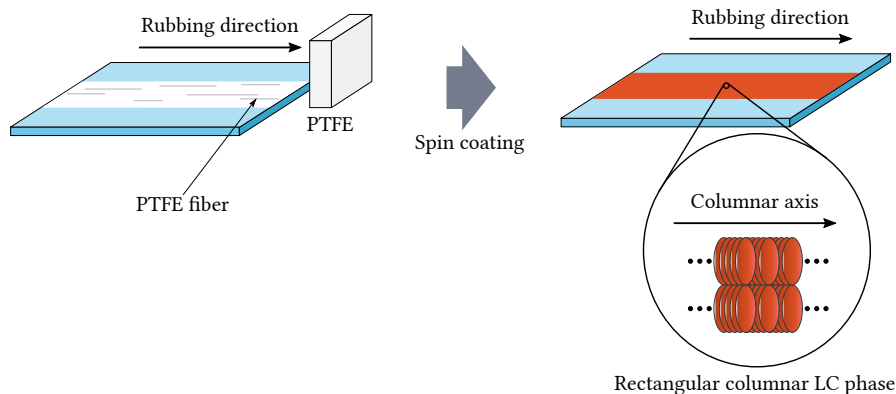


Figure 5.5 The schematic illustration of the friction transfer method [2].

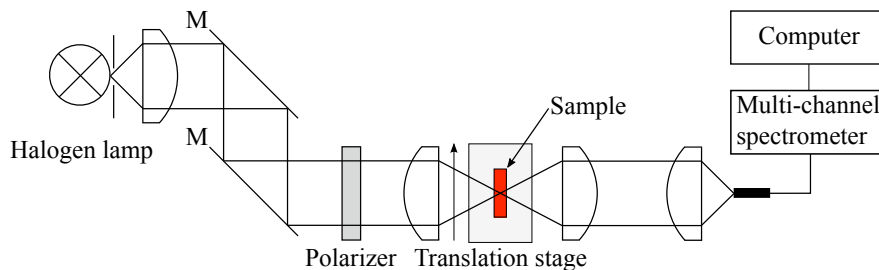


Figure 5.6 The schematic layout of the optical system for the transmission spectroscopy depending on the polarization of the incident light in the linear region.

てマルチチャンネル分光光度計 USB2000（オーシャンフォトニクス株式会社製）を用いた。ここで入射光の偏光方向を偏光角度として定義することにする。入射光の偏光方向が rubbing 方向と一致する場合を 0° として、偏光角度を 0° から 90° まで 10° ずつ変化させ、それぞれの偏光角度における吸収スペクトルを測定した。測定結果を Figure 5.7 に示す。吸収バンドの形状は Figure 5.4 に示した融液浸透法で作製した薄膜とほぼ同じで、偏光角依存性はほとんど認められなかった。一方で吸光度の大きさは偏光角 0° で最小、 90° で最大となり、明確な偏光依存性が観測された。これは吸光度が rubbing 方向と光の偏光方向が一致しているときに最大となり、直交しているときに最小になることを意味する。従って液晶性 PTCBI 誘導体の遷移双極子モーメントはカラムナーの積層方向に対して垂直に近い向きで配向していると考えられる。第 5.3.2 項で詳しく述べるが、今回の実験において液晶性 PTCBI 誘導体を共振層に挿入した際にその光物性に大きく影響するのは 2.26 eV 近傍のピークである。このピークにおいて偏光角度 0° の時の吸光度は 0.10 、 90° の時の吸光度は 0.33 となった。従って、このピークエネルギーにおける偏光度は 0.70 となり、液晶性 PTCBI 分子は良好に配向していると考えられる [2].

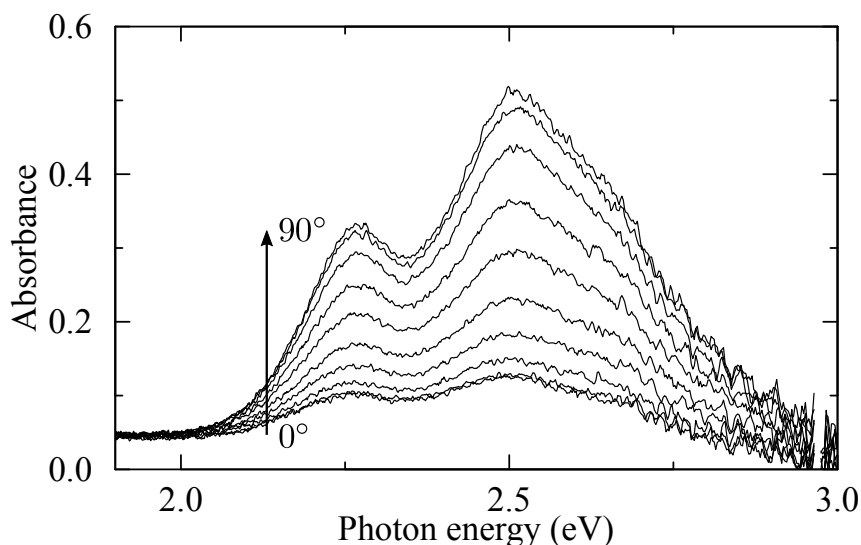


Figure 5.7 Polarization dependence of absorption spectra of the film composed from LC PTCBI derivative at room temperature [2].

5.3.2 1次元フォトリック結晶微小共振器の作製と評価

第 5.3.1 項で用いた方法を使って 1DPC 上に液晶性 PTCBI 誘導体薄膜を形成した。使用した 1DPC の構造および共振器の作製には第 4.4.1 項で用いたものと同じ方法を採用した。従って、入射位置を変化させることで共振ピークをチューニングすることができる。まず、共振ピークが液晶性 PTCBI 誘導体の吸収ピーク近傍になるよう入射位置を調整した。その後、入射位置を固定した状態で偏光角度を 0° から 90° まで 10° ずつ変化させ、それぞれの偏光角度における透過強度スペクトルを測定した。測定結果を Figure 5.8 に示す。透過ピークは液晶性 PTCBI 誘導体における吸収ピークが存在する 2.26 eV 近傍で 2 つに分裂した。また、共振ピークの分裂の大きさは入射光の偏光に依存して変化し、偏光角度 0° の時に最小、 90° の時に最大となった。

観測した共振ピークの分裂が共振器ポラリトンによるものか調べるために、偏光角度が 0° および 90° の時の透過強度スペクトルの入射位置依存性を測定した。この時、入射位置はウェッジ状に形成した共振層の膜厚が変化する方向に変化させ、その測定間隔は $50 \mu\text{m}$ であった。測定結果を 5.9 に示す。次に測定した透過強度スペクトルに対して 2 つの Lorentz 関数の和をモデル関数としてフィッティングを行い、共振ピークエネルギーを算出した。結果を Figure 5.10 に示す。第 4.4.3 項で述べたように、共振ピークエネルギーの光入射位置依存性を測定することは分散関係を調べることに対応する。なお、今回実験に用いた 1DPC に光を垂直入射させた際の photonic band gap は $1.64\text{--}2.40 \text{ eV}$

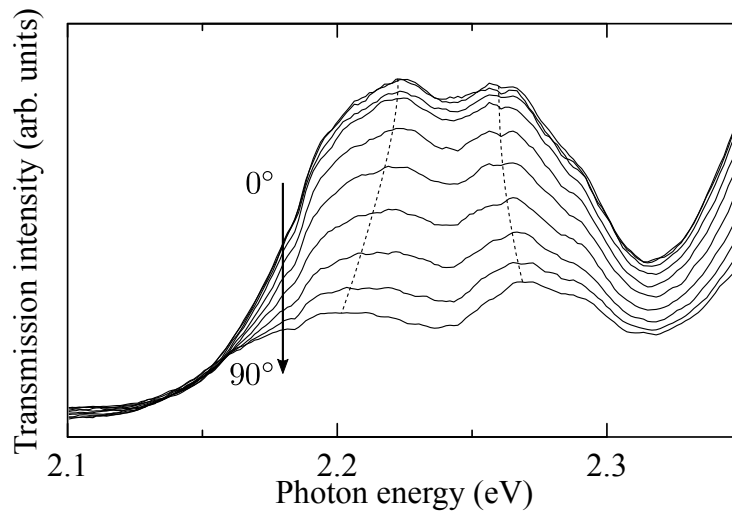


Figure 5.8 Polarization dependence of the transmission spectra of the 1DPC microcavity with the cavity layer composed from LC PTCBI derivative formed by the friction transfer method [2].

である。これに対して、今回使用した液晶性 PTCBI 誘導体薄膜における吸収ピークの内、この帯域に含まれるのは 2.26 eV 近傍のピークのみである。その他のピークと共鳴する光子を微小共振器に閉じ込めることはできないため、これ以外のピークの影響は無視し、疑似的な二準位系として扱ってよい。従って、第 4.4.3 項の場合と同様、式 (2.124) を使って解析を行うのが妥当である。そこで、式 (2.124) に示した理論式に基づくフィッティングを行い、Figure 5.10 にプロットした。実験値と理論値は比較的よく一致した。このことから観測された共振ピークの分裂が共振器ポラリトンの形成に由来するものと考えられる。フィッティングにより求めた真空 Rabi 分裂エネルギーは偏光角度 0° の時に 33.1 meV、 90° の時に 63.8 meV となった。

この系における真空 Rabi 分裂エネルギーは第 4.4.3 項における議論から、式 (2.87) および式 (2.126) に基づき、内部の物質の吸光度スペクトル面積の $1/2$ 乗に比例すると考えられる。この場合、吸収ピークの線幅の偏光依存性が無視できるなら、真空 Rabi 分裂エネルギーは吸光度スペクトルにおけるピークエネルギーにおける吸光度の $1/2$ 乗に比例すると考えられる。第 5.3.1 項における実験結果から、2.26 eV 近傍のピークにおいて偏光角度 0° および 90° の時の吸光度は、それぞれ、0.10 および 0.33 となった。これらを 2 乗して比をとると 1:1.82 となり、それぞれの偏光角度における真空 Rabi 分裂エネルギーの比である 1:1.93 と概ね一致している。このことから、観測した共振モードの分裂が共振器ポラリトンによるものだということが裏付けられる [2].

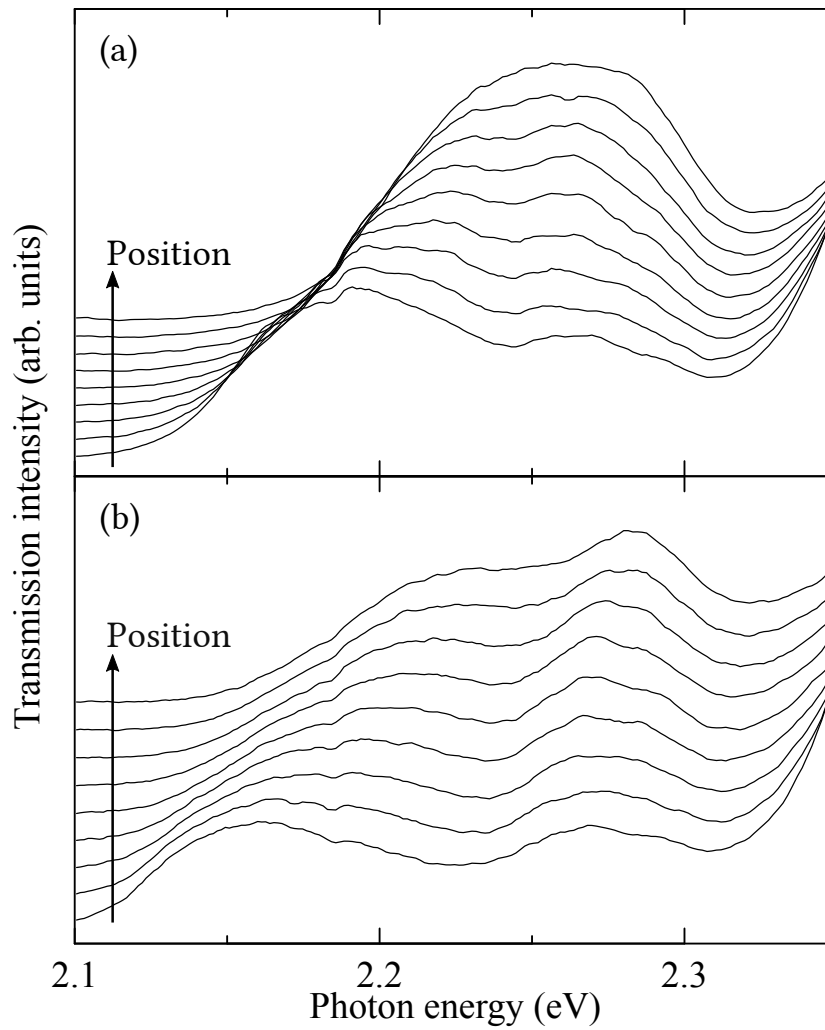


Figure 5.9 Incident position dependence of the transmission spectra of one-dimensional photonic crystal microcavity with the cavity layer composed from LC PTCBI derivative formed by the friction transfer method. Here, the polarization angle was set to (a) 0° or (b) 90° [2], respectively.

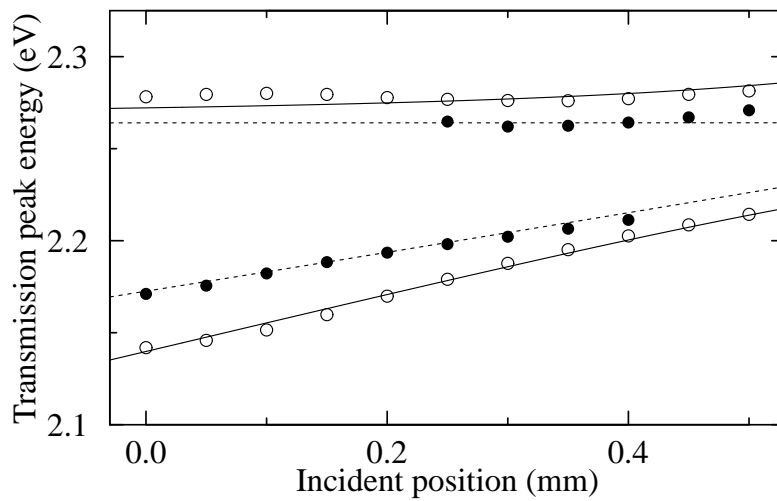


Figure 5.10 The incident position dependence of the energy of the transmission peak of the 1DPC microcavity with the cavity layer composed from LC PTCBI derivative formed by the friction transfer method [2]. The open and closed circles show the dispersion curves with the polarization angle set to 0° and 90° , respectively. The solid and dashed lines are the fitting curves described in Equation (2.124).

5.4 融液浸透法を利用して作製した液晶性 PTCBI 誘導体薄膜を含む微小共振器

5.4.1 融液浸透法による液晶性 PTCBI 誘導体薄膜の作製

融液浸透法により作製した PTCBI 誘導体薄膜における吸収スペクトルの測定を行った。融液浸透法とは溶媒に対して可溶性物質の単結晶を得ることができる方法である。具体的には、溶液を毛細管現象により狭い空間に閉じ込め、溶媒を自然乾燥によってゆっくりと蒸発させることで単結晶を成長させる [18, 19]。融液浸透法を用いることで真空蒸着装置など大規模な設備がない場合でも比較的大きな単結晶を得ることができる。具体的な実験方法は以下の通りである。まず、スライドガラスを 2 枚用意し、図 5.11 に示すように、ビニルテープで固定した。次に 2 枚のスライドガラスの間に溶液試料を作製する際に用意した 10^{-5} mol/L の PTCBI 溶液をマイクロピペットを用いて流し込み、ドラフト・チャンバー内で 1 週間程度乾燥させ、クロロホルム溶媒を揮発させた。こうしてスライドガラスの間に PTCBI 誘導体薄膜を作製した。

なお、作製した薄膜の光学特性の評価に関しては第 5.2.4 項で既に述べた。

5.4.2 1 次元フォトニック結晶の作製と評価

サンプルホルダーを用いて 2 つの 1DPC を固定することで 1DPC 微小共振器を作製する場合、空気を共振層とする 1DPC 微小共振器においては、スピコートによって

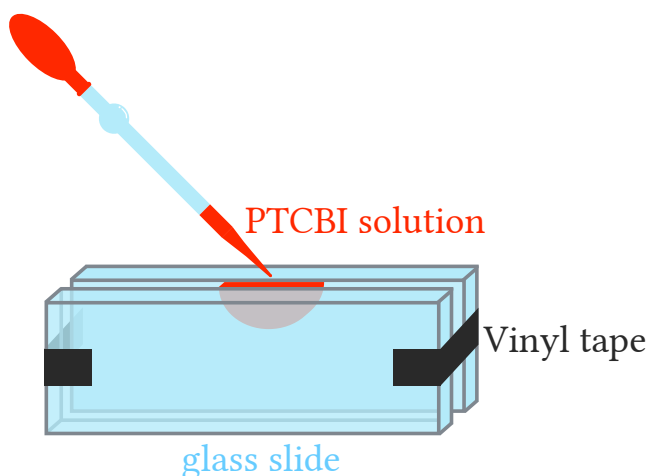


Figure 5.11 The schematic illustration of formation of the thin film by the cell method [18, 19].

形成した薄膜を含む微小共振器と比べて共振層を薄くできると考えられる。従って、この薄い共振層に融液浸透法を用いて薄膜を形成することでモード体積が小さく抑えられ、真空 Rabi 分裂が増大することが期待される。そこで 1DPC 微小共振器の共振層に融液浸透法により液晶性 PTCBI 薄膜を形成し、その光学特性を調べた。まず、第 4.4.1 項と同様の方法で 1DPC 微小共振器を作製した。ただし、1DPC 上に薄膜を形成せずに共振層を空気とした。また、これまで使用していた TiO_2 60.5 nm, SiO_2 102.7 nm を 1 周期として、交互に 5 周期 10 層積層させた 1DPC の上にさらに 1 周期を追加した 6 周期 12 層の 1DPC を用いた。これにより、1DPC の反射率が向上し、1DPC 微小共振器における光の閉じ込めがより強くなり、実効的なモード体積が小さく抑えられることで真空 Rabi 分裂が増大することが期待される。作製した微小共振器の共振層に対して第 5.4.1 項で説明した同様の手順により PTCBI 薄膜を形成した。

作製した微小共振器に対して Figure 5.6 で示した光学系を用いた透過強度スペクトルの透過光強度スペクトルの測定を行った。まず、入射位置を変化させることで共振ピークを液晶性 PTCBI 誘導体の吸収ピークエネルギーである 2.26 eV 近傍にチューニングし、透過光強度スペクトルの偏光依存性を測定した。しかし、friction transfer 法を利用して作製した試料とは異なり、透過光強度スペクトルに偏光依存性はほとんど認められなかった。これは液晶性 PTCBI 誘導体のドメインサイズが測定光のスポットサイズよりも小さいために、それぞれのドメインにおける偏光依存性が平均化されて観測されているためだと考えられる。このため、Figure 5.6 における偏光板を取り外し、透過光強度スペクトルの光入射位置依存性を測定した。結果を Figure 5.12 に示す。液晶性 PTCBI 誘導体の吸収ピークエネルギーである 2.26 eV 近傍で共振ピークが 2 つに分裂した。2 つのピークのエネルギーを入射位置に対してプロットしたグラフを Figure 5.13 に示す。さらに、式 (2.124) によるフィッティング曲線も同時に示す。実験結果は理論計算とよく一致しており、観測した共振モードの分裂は共振器ポラリトンの形成に由来すると考えられる。フィッティング結果から求めた真空 Rabi 分裂エネルギーは 187 meV となり、第 5.3 節で扱った friction transfer 法を用いて作製した微小共振器に比べ大きな値となった。これは製膜法の違いと 1DPC の反射率の違いにより、実効的なモード体積が減少したことで真空 Rabi 分裂エネルギーが増大したためだと考えられる [2]。

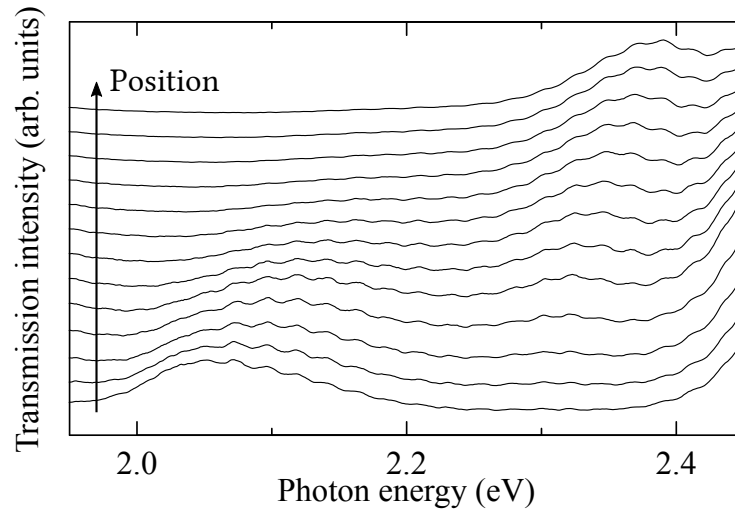


Figure 5.12 Incident position dependence of the transmission spectra of the 1DPC microcavity with cavity layer composed from LC PTCBI derivative formed by the cell method [2].

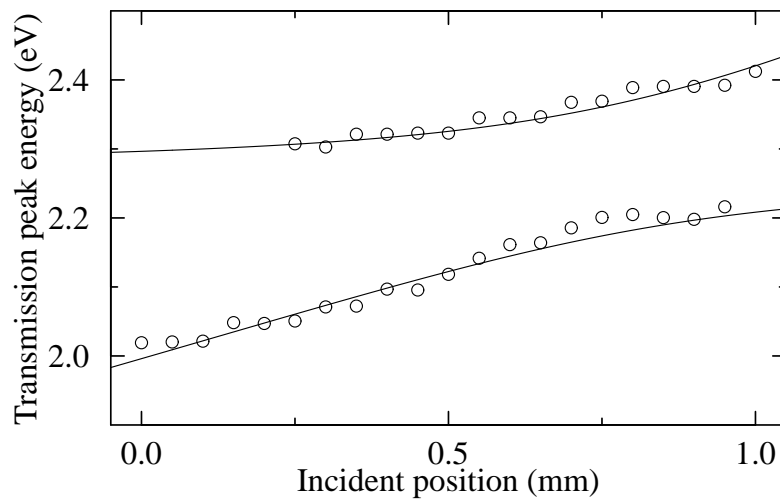


Figure 5.13 Incident position dependence of the energy of the transmission peak of the 1DPC microcavity with cavity layer composed from LC PTCBI derivative formed by the cell method [2]. The open circles are the dispersion curves and the solid lines are the fitting curves.

5.5 まとめ

本章では液晶性 perylene tetracarboxylic acid bisimide (PTCBI) 誘導体を含む 1 次元フォトニック結晶微小共振器における共振器ポラリトンの観測と真空 Rabi 分裂の偏光依存性に関して報告した。まず有機半導体および液晶性有機半導体の一般的な特徴を紹介した後に、本研究で使用した液晶性 PTCBI 誘導体における分子の凝集形態と光学特性に関して議論した。その後、2 種類の製膜法を用いて 1 次元フォトニック結晶 (1DPC) 微小共振器を作製し、その光学特性を調べた。

まず、friction transfer 法を用いて分子配向を制御した試料においては、透過強度スペクトルの偏光依存性を調べた。この実験では光の偏光方向を変えることで真空 Rabi 分裂エネルギーの大きさを大きく変化させることに成功した。このとき、真空 Rabi 分裂エネルギーは光の偏光方向と rubbing 方向が一致する時に最小となり、両者が直交する場合に最大となった。真空 Rabi 分裂エネルギーの最大値と最小値は、それぞれ 63.8 meV, 33.1 meV であり、その比は 1:1.93 であった。これは各偏光において裸の薄膜で観測された吸光度から予想される値と概ね一致した。このような現象は分子が高い精度で配列しているために偏光方向に依存して光に共鳴する分子の数が変わることに由来していると考えられる [2]。

次に、モード体積の減少に伴う真空 Rabi 分裂の増大を意図して、より反射率の高いミラーを利用しつつ、融液浸透法を用いて作製した 1DPC 微小共振器において、その透過強度スペクトルの測定を行った。これにより観測された真空 Rabi 分裂エネルギーには偏光依存性はなかったものの、その大きさは friction transfer 法によって作製した微小共振器よりも大きい 187 meV であった。これは意図したとおりに微小共振器のモード体積が減少したためであると考えられる [2]。

参考文献

- [1] Laura Tropic, Christof P. Dietrich, Stefanie Herbst, Alexander L. Kanibolotsky, Peter J. Skabara, Frank Würthner, Ifor D. W. Samuel, Malte C. Gather, and Sven Höfling. Influence of optical material properties on strong coupling in organic semiconductor based microcavities. *Applied Physics Letters*, Vol. 110, p. 153302, 2017.
- [2] T. Sakata, M. Suzuki, T. Yamamoto, S. Nakanishi, M. Funahashi, and N. Tsurumachi. Observations of cavity polaritons in one-dimensional photonic crystals containing a liquid-crystalline semiconductor based on perylene bisimide units. *Physical Review E*, Vol. 96, p. 042704, 2017.
- [3] J. Bardeen and W. H. Brattain. The Transistor, A Semi-Conductor Triode. *Physical Review*, Vol. 74, pp. 230–231, 1948.
- [4] William Shockley. Circuit element utilizing semiconductive material, 09 1951.
- [5] Hideo Akamatsu, Hiroo Inokuchi, and Yoshio Matsunaga. Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex. *Nature*, Vol. 173, pp. 168–169, 1954.
- [6] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, CH_x . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 578–580, 1977.
- [7] 松浦和則, 角五彰, 岸村顕広, 佐伯昭紀, 竹岡敬和, 内藤昌信, 中西尚志, 舟橋正浩, 矢貝史樹. 有機機能材料—基礎から応用まで, 第6, 7章. 講談社, 2014年.
- [8] Frank Würthner. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chemical Communications*, pp. 1564–1579, 2004.
- [9] Lennart B.-Å. Johansson and Heinz Langhals. Spectroscopic studies of fluorescent perylene dyes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 47, pp. 857–861, 1991.
- [10] Frank Würthner, Christoph Thalacker, Siegmund Diele, and Carsten Tschierske. Fluorescent J-type Aggregates and Thermotropic Columnar Mesophases of Perylene Bisimide Dyes. *Chemistry - A European Journal*, Vol. 7, pp. 2245–2253, 2001.
- [11] Zhijian Chen, Ute Baumeister, Carsten Tschierske, and Frank Würthner. Effect of Core Twisting on Self-Assembly and Optical Properties of Perylene Bisimide Dyes in Solution and Columnar Liquid Crystalline Phases. *Chemistry - A Euro-*

- pean Journal*, Vol. 13, pp. 450–465, 2007.
- [12] Theo E. Kaiser, Vladimir Stepanenko, and Frank Würthner. Fluorescent J-Aggregates of Core-Substituted Perylene Bisimides: Studies on Structure Property Relationship, Nucleation Elongation Mechanism, and Sergeants-and-Soldiers Principle. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, pp. 6719–6732, 2009.
- [13] Frank Würthner, Theo E. Kaiser, and Chantu R. Saha-Möller. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 50, pp. 3376–3410, 2011.
- [14] Zhijian Chen, Vladimir Stepanenko, Volker Dehm, Paulette Prins, Laurens D. A. Siebbeles, Joachim Seibt, Philipp Marquetand, Volker Engel, and Frank Würthner. Photoluminescence and Conductivity of Self-Assembled π Stacks of Perylene Bisimide Dyes. *Chemistry - A European Journal*, Vol. 13, pp. 436–449, 2007.
- [15] Suhrit Ghosh, Xue-Qing Li, Vladimir Stepanenko, and Frank Würthner. Control of H- and J-Type π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates. *Chemistry - A European Journal*, Vol. 14, pp. 11343–11357, 2008.
- [16] Stefanie Herbst, Bartolome Soberats, Pawaret Leowanawat, Matthias Lehmann, and Frank Würthner. A Columnar Liquid-Crystal Phase Formed by Hydrogen-Bonded Perylene Bisimide J-Aggregates. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 56, pp. 2162–2165, 2017.
- [17] Masahiro Funahashi and Akinari Sonoda. High electron mobility in a columnar phase of liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bisimide bearing oligosiloxane chains. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, pp. 25190–25197, 2012.
- [18] H. Kondo, A. Takeda, T. Tomikawa, H. Kurisu, S. Yamamoto, and M. Matsuura. Cavity modes of exciton-polaritons in an organic crystal with distributed Bragg reflectors. *Journal of Luminescence*, Vol. 119 – 120, pp. 137 – 141, 2006.
- [19] Satoshi Hashimoto and Minoru Itoh. Thin Crystal Growth of Alkali Halides from Melt by Using Quartz Cell and Their Optical Properties Due to Excitons. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 27, p. 726, 1988.

第 6 章

Lemke 色素を含む微小共振器の透過分光

6.1 はじめに

微小共振器中での物質と光の相互作用の内、弱結合状態、および強結合状態に関しては比較的早い時期から実現され、研究が盛んに進められてきた。一方で、強結合状態よりも物質と光が強く相互作用する超強結合状態に関しても最近数年で実現の報告が急激に増え始めた。理論研究によれば、超強結合状態においては超放射相転移 [1, 2] やポラリトン基底状態からのもつれ合い光子対の放出 [3] など、強結合状態においては想定されていなかった現象を観測可能だとされており、このことは研究者達にとって大きなモチベーションとなっている。量子演算・情報通信技術の発展のために、これらに関する研究はますます重要になっていくと考えられる。

初めて真空 Rabi 分裂が観測された共振器電磁力学の初期の実験が成されて以来、結合定数 g は共振器内部に挿入する物質の数 % 以下というのが一般的であった [4–8]。しかし、近年では結合定数 g が物質の遷移周波数 ω_0 と「同程度」となるような系が報告されるようになってきた。この「同程度」となる大きさをどう定義するのか、という問題に関してはいくつかの流儀があるが、最も明確な定義としては結合定数 g が物質の遷移周波数 ω_0 の 10 % 以上となる—すなわち $g/\omega_0 \geq 0.1$ —を強結合と超強結合の境界とするものである [9–12]。結合定数 g は真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE との間に $\Delta E = 2\hbar g$ という関係があるため、この条件は物質の遷移エネルギー $E_0 = \hbar\omega_0$ を用いて $\Delta E/E_0 \geq 0.2$ と言い換えることもできる。このような領域においては回転波近似が破綻し、相互作用 Hamiltonian における A^2 項の寄与が無視できなくなるため、強結合とは異なる取り扱いが必要になる [11, 13, 14]。言い換えると、超強結合状態を適切に記述するためには反回転項と A^2 項をその相互作用 Hamiltonian に含める必要がある。これらの項による寄与は

$\Delta E/E_0$ の値が大きくなるのに伴って増大していく [11, 13, 14]. このことは第 2 章で既に記述した通りである. そして, $\Delta E/E_0$ がさらに大きくなり, 2 を超えるような領域—すなわち $g/\omega_0 \geq 1$ —は深強結合と呼ばれることもある. 深強結合には反回転項および A^2 項による寄与が超強結合領域よりもさらに大きくなり, 超強結合までとは質的に異なる相互作用が観測される可能性がある [15].

現在までに超強結合状態の観測が報告されている物質系は大きく分けて 3 つに大別できる. すなわち, 超伝導量子回路系 [16–18], 多重量子井戸系 [14, 19, 20], 有機材料系である [9–11, 21–27]. この内, より大きな $\Delta E/E_0$ を実現したという観点から見た場合に優れた研究成果が報告されているのが超伝導量子回路系および多重量子井戸系である. これらの系においては物質の遷移周波数 ω_0 の大きさを上回るような結合定数 g が報告されており, 既に深強結合が実現されている [16, 19]. しかし, これらの系は実験の簡便性という面では多数の課題を抱えている. 例えば超伝導量子回路系の作製には分子線描画などの微細加工技術が, 分光には希釈冷凍機などによる超極低温への冷却が必要である. また, 多重量子井戸構造の作製には分子線エピタキシャル成長法や有機金属気相成長法などの高精度な結晶成長法が, 分光にはテラヘルツ波や中赤外光に対応した分光系が必要となる. これに対して, 有機色素系において, 未だ深強結合領域は実現されておらず $\Delta E/E_0$ は最大で 0.6 程度である [11, 24]. しかし, 金属製 Fabry-Pérot 共振器を用いる場合, 試料作製には最も単純な真空蒸着法が必要とされるくらいで煩雑なプロセスや高価な実験器具は不要である. さらに, 有機色素の遷移周波数は近赤外から近紫外領域に位置することが多く, 励起子束縛エネルギーは数 100 meV と大きいため, 一般的な光学系を用いて室温環境下で分光実験をすることができる. これらの実験における圧倒的な簡便性を背景に, 有機色素系を用いた超強結合の研究は近年加熱しつつあり, ここ数年で多くの報告がなされるようになった.

一方で, 有機物を用いた超強結合状態の光物性には未だ未解明な点が多い. 例えば, どのような物質を用いれば超強結合が実現できるのかという疑問さえ, 現状では十分に明らかになっていないとは言えない. 式 (2.126) によれば大きな遷移双極子モーメントを持つ物質を小さなモード体積を持つ共振器に閉じ込める必要があるということとは明らかである. 一方で, 本研究でこれまで述べてきたように, 有機物を用いて共振器ポラリトンを実現する場合, その光物性は有機物の凝集状態により大きく影響を受ける. また, 有機物は振動励起準位に由来した複数の吸収ピークを持つことが多いが, このような複数ピークによる影響もこれまでに調べられていない. さらに, これらが仮に明らかになったとしても, 実際の試料作製に際してそれぞれの物質に適した薄膜化の手法や凝集状態を明らかにする必要がある. 従って, 様々な物質を用いて超強結合状態を実現し, その光物性を調べるという研究は極めて重要である. そこでこの章ではここまでの研究で得た知見を踏まえつつ, 超強結合状態の実現を試みた. すなわち, 巨大真空 Rabi 分裂を実現するために

必要な広いスペクトル幅と比較的大きな吸収係数を持つ (3-(2-(4-(*N,N*-diethylamino)-phenyl)ethenyl)-5,5-dimethyl-1,2-cyclohexenylidene)-propanedinitrile (通称: Lemke) 色素を分子間のエネルギー移動の起こりにくいよう単分散に近い状態にし, 1次元フォトニック結晶(1DPC)微小共振器に比べて小さなモード体積を有することが期待できる金属鏡微小共振器に挿入した。

また, このような超強結合状態における非線形分光の報告は数例程度しかなく [28, 29], これまでに試されていない励起配置を用いることで未知の非線形光学特性を観測できる可能性がある。例えばポラリトン分枝間の遷移について考える。ポラリトン分枝間の遷移は真空 Rabi 分裂の大きさに対応し, 強結合領域においてはテラヘルツ領域から中赤外領域に位置していた [30, 31]。また, 2つのポラリトン分枝は同じ偶奇性を持つため [30], 反転対称性を持つ系においては分枝間の遷移は禁制である。従って, ポラリトン分枝間の遷移は観測が難しく, その性質はこれまで調べられてこなかった。一方で色素分子を用いた超強結合領域において, 真空 Rabi 分裂エネルギーは 1 eV 程度まで拡大することが報告されており, これは光パラメトリック増幅器で容易に発生可能な近赤外光のエネルギーに対応する。加えて Lemke 色素の分子構造には反転対称性がないため, 選択則が崩れている可能性がある。そこで Lemke 色素を用いた微小共振器で期待される大きな真空 Rabi 分裂を利用してこの遷移を観測することを目指した。

本章ではまず, Lemke 色素の化学的性質や先行研究に触れたのちに, 裸の状態の Lemke 色素の光学特性に関して議論する。その後, 微小共振器の作製方法を説明し, 線形透過分光の結果と考察を記す [32]。さらに作製した試料に対して超短パルスレーザーを用いた超高速分光を行い, その結果を報告する [33]。最後に本章のまとめを記す。

6.2 Lemke 色素

6.2.1 Lemke 色素

本研究で用いた Lemke 色素は 1970 年代に Lemke により合成された色素で [34, 35], 2次の非線形光学媒質であるポールドポリマーの材料としてよく知られている。ポールドポリマーとはポリマー中に色素などを分散させた状態でポリマーのガラス転移点以上まで昇温し, 高電圧を印加して分子を 1 方向に配列させた光学材料である [36, 37]。このような系において色素分子が反転対称性を持たない場合, ポールドポリマーにも反転対称性が現れず, 2次の非線形光学媒質となる。Lemke 色素を用いたポールドポリマーはテラヘルツ波の発生媒体としてよく知られており [38–40], これは差周波発生に基づくものである。

Lemke 色素における非反転対称性は色素に付加された置換基に由来している。Figure 6.1 の 4 に本研究で使用した Lemke 色素の化学構造を示す。図で示されているよう

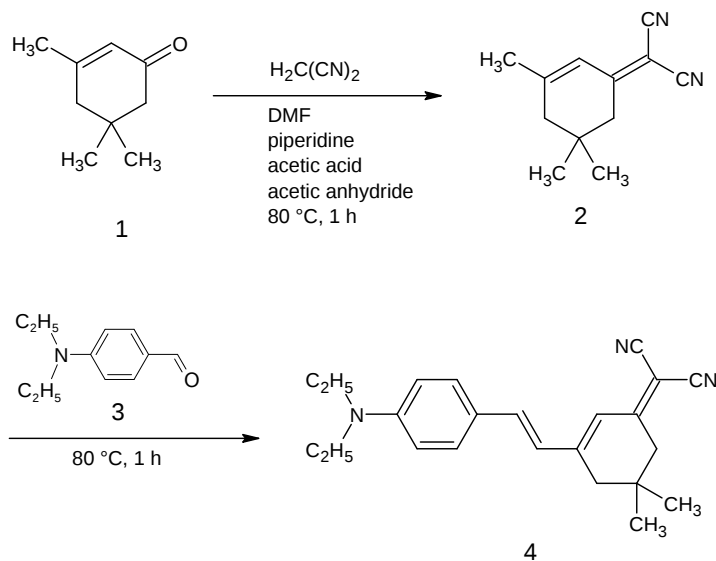


Figure 6.1 Synthetic route of the Lemke dye.

に、Lemke 色素分子は電子供与性の diethylamino 基と電子吸引性の dinitrile 基により修飾されている。これらの置換基はそれぞれ π 電子密度に影響を及ぼし、電氣的に大きく偏った状態を作り出す。すなわち分子が大きな永久双極子モーメントを持ち、大きな非反転対称性を有するようになる。このような電子供与・吸引基で修飾された構造は push-pull 構造と呼ばれる。push-pull 構造は電子密度に偏りをもたらすことで電子遷移を容易にするため、有機色素等の分子設計において吸収波長を長波長化するために頻繁に用いられる [41]。

6.2.2 Lemke 色素の合成と吸収分光

本研究では香川大学創造工学部舟橋研究室の協力のもと、我々の研究室において合成された Lemke 色素を用いた。Figure 6.1 にその合成スキームを示す。先行研究 [34,35] を参考に、塩基性条件下での脱水縮合反応を用いた。イソホロン (1) (5.1 g, 37 mmol)、マロニトリル (2.2 g, 37 mmol)、ピペリジン (0.5 g, 6 mmol)、酢酸 (0.1 g, 2 mmol)、無水酢酸 (0.1 g, 1 mmol) をジメチルホルマイド (DMF) (20 ml) に溶解し、80 °C にて 1 時間攪拌した。最初の縮合反応が完了した後、5.6 g (32 mmol) の 4-(*N,N*-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド (3) を加えた。さらに 1 時間攪拌した後、水を加えて反応を停止させた。得られた懸濁液を酢酸エチルで抽出した後、溶媒を蒸発させ、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液：酢酸エチル) により精製した。以上の過程を経て、紫色の針状結晶として Lemke 色素 (4) (7.2 g, 21 mmol) を得た。このときの収率は 53 % であった。

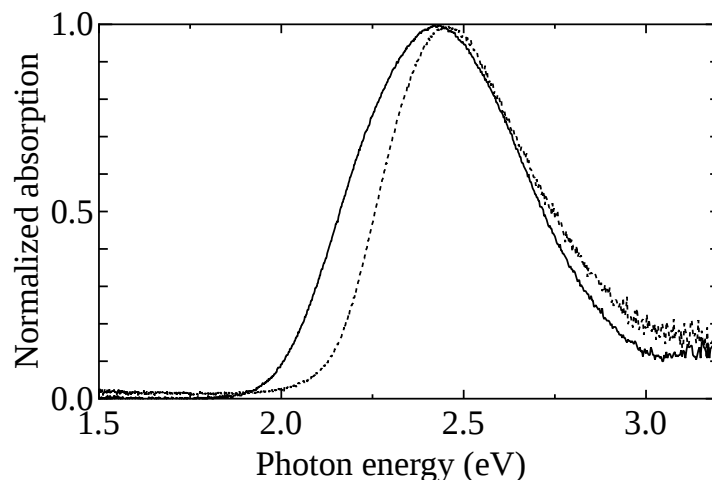


Figure 6.2 Absorption spectra of Lemke dissolved in the toluene with the concentration of 1.5×10^{-5} mol/L (dotted line) and dispersed in the polymethyl methacrylate (PMMA) matrix (solid line).

単量体における吸収スペクトルを調べるため、 1.5×10^{-5} mol/L の濃度になるように合成した Lemke 色素をトルエンに溶解させた溶液を作製し、光路長 10 mm の石英ガラスセルに封入した。さらに、微小共振器に挿入することを想定し、Lemke 色素を polymethyl methacrylate に分散させた薄膜を作製した。薄膜試料の作製方法に関しては第 6.3.2 項で説明する。両者の規格化吸収スペクトルを Figure 6.2 に示す。溶液試料においては 2.46 eV に明確な吸収ピークが観測された。さらに、高エネルギー側に振動励起準位に由来すると思われる肩が観測された。一方、薄膜試料においても溶液の場合とほぼ同じエネルギー帯域に溶液試料よりも幅広い吸収帯が観測された。ただし、薄膜試料においては主要なピークよりも低エネルギー側の 2.25 eV 付近で肩が観測された。両者の吸収スペクトルの違いが色素分子と宿主材料の熱的な相互作用に由来するのか、色素分子同士の相互作用の違いに由来するのかは不明である。一方で、この違いは第 4 章で扱った pseudoisocyanine (PIC) 色素における単量体および会合体の吸収スペクトルの差異ほど際立ったものではない。従って、薄膜試料においても Lemke 色素同士の相互作用は PIC に比べれば小さく、単量体に近い状態でポリマー中に分散していると考えられる。なお、薄膜試料における吸収の最大値が観測された光子エネルギーは 2.41 eV であった。

6.3 Lemke 色素を含む金属鏡微小共振器の作製と評価

6.3.1 微小共振器の設計

第 6.1 項で述べたように、大きな真空 Rabi 分裂を実現し、超強結合状態を観測するためには微小共振器におけるモード体積を小さく制限する必要がある。第 3 章で述べたように、1DPC 微小共振器に比べ、金属鏡を利用した Fabry-Pérot 共振器の方が多重反射を利用しないためにモード体積を小さく制限できると考えられる [21]。そこで本研究では金属鏡製の Fabry-Pérot 共振器を用いた。一方で、第 4 章および第 5 章で用いた微小共振器の作製方法—2 枚の基板に形成した反射鏡の内、一方に色素薄膜を製膜し他方の反射鏡を向い合せに配置してサンプルホルダーで固定する方法—にはいくつかの問題点がある。第一の問題は色素の吸収波長に対して $\lambda/2$ となる共振器長を持つ微小共振器を作製できるとは限らないという点である。これは反射鏡表面の面精度によって 2 枚の反射鏡の間の距離をどれだけ小さくできるかが決まるためである。例えば、Figure 4.12 に示した gelatin 薄膜を含む 1DPC 微小共振器における共振器長は 3λ で $\lambda/2$ の 6 倍であった。以上のような事情を考慮して、この実験で用いる微小共振器として 1 枚の基板の上に金属反射鏡と共振層を順番に製膜するモノリシックな構造を採用することにした。

次に適切な共振層の膜厚を決定する。モノリシックな構造の微小共振器の場合、第 4 章および第 5 章で行ったように共振層の厚みをウェッジ状にすることは難しい。このため透過スペクトルの入射位置依存性を測定することで理論値と実験値を比較するのは困難である。そこで式 (3.68) で表される光の入射角度と共振モードのエネルギーの関係を利用し、微小共振器における透過スペクトルの入射角度依存性を測定することにした。具体的には S 偏光の場合の実効屈折率として PMMA の実屈折率 $n = 1.50$ を仮定し、式 (3.68) を適用する。この時に入射角 $25\text{--}60^\circ$ の間で Lemke 色素の吸収ピークエネルギーである 2.41 eV に共振エネルギーを持つような共振器長を求め、目標膜厚とした。ただし、文献 [21] で報告されているように、共振モードは反射鏡に染み込むと考えられるので、定在波の節は反射鏡表面に位置すると仮定した。すなわち、式 (3.1) により、求めた目標膜厚を式 (3.64) にあてはめ、光の染み込みの影響を取り除くことで、金属鏡上に実際に製膜すべき膜厚を決定した。以上の方法で求められた目標膜厚は金属鏡の膜厚を 20 nm とした場合には $140\text{--}170\text{ nm}$ であった。

6.3.2 微小共振器の作製方法

硫酸と過酸化水素水を 3:1 の体積比で混合した後、 100°C に加熱しピラニア溶液を作製した。BK7 ガラス基板をピラニア溶液中で 10 分間洗浄し、基板表面の有機物を除去

した。

洗浄したガラス基板の上にアルミニウム 20 nm を真空蒸着した。真空蒸着には真空機工株式会社製の VPC-1100 を用いた。この時、真空蒸着の際に基板の一部をポリイミドテープでマスクし、その部分には蒸着膜が形成されないようにした。なお、金属反射鏡の材質としてアルミニウムを選択したのは銀などと比較して、紫外域における反射率が高いためである [42,43]。

次に、PMMA 1.7352 g をトルエン 10 mL に溶解させ、さらにこの溶液の一部をトルエンで 9 倍に希釈した。この溶液を 1 mL ずつ採り、Lemke 色素 1.1, 2.2, 3.3, 5.3, 6.6, 13.8 mg をそれぞれ溶解させ、PMMA に対する色素濃度の異なる複数の溶液を作製した。作製した溶液をアルミニウム薄膜上にスピコートし、Lemke/PMMA 薄膜を形成した。この際に、アルミニウム蒸着膜の一部をメンディングテープでマスクし、その部分には Lemke/PMMA 薄膜が製膜されないようにした。

Lemke/PMMA 薄膜を製膜後メンディングテープを取り除き、Lemke/PMMA 薄膜表面とアルミニウム表面の段差を測定しすることで形成した共振層が第 6.3.2 項で設計した膜厚を持つことを確認した。この測定には触針式表面形状測定装置 (DekTak 8: 株式会社 アルバック) を用いた。ただし、Lemke 色素を 13.8 mg 加えた溶液においては色素濃度が増加したことで溶液の粘度が増したために所望の膜厚が得られなかった。そこで、この試料に関しては作製した Lemke/PMMA 溶液にトルエンを加え 1.5 倍に希釈した溶液をスピコートすることで目標膜厚に近い膜厚が得られるようにした。さらに真空蒸着の際にポリイミドテープでマスクした部分に形成された Lemke/PMMA 薄膜が共振層と同じ光学特性を持つと考えてその吸収スペクトルを測定した。

最後に Lemke/PMMA 薄膜の上にアルミニウムを再度 20 nm 真空蒸着し、微小共振器を作製した。なお、真空蒸着の際の到達真空度は 6.0×10^{-5} Pa であった。

6.3.3 共振層の吸収分光

まず、測定した微小共振器における共振層の吸収スペクトルを Figure 6.3 (a) に示す。なお、吸収スペクトルの測定は Figure 4.11 に示した光学系を用い、光は試料に対して垂直に入射させた。吸収係数の導出には第 6.3.2 項で測定した Lemke/PMMA 薄膜の膜厚を用いた。Figure 6.3 (a) から試料ごとに吸収係数の大きさが異なることが確認できる。一方で吸収スペクトル形状の色素濃度依存性は小さかった。第 6.2.2 項での測定結果を併せて考えると、今回測定した色素濃度においては、Lemke 色素は単分散に比較的近く分子間相互作用が少ない状態にあると予想できる。

式 (2.87) および式 (2.126) から、真空 Rabi 分裂エネルギーの大きさは物質の吸収ピーク面積の 1/2 乗に比例する。従って、大きな真空 Rabi 分裂エネルギーを実現するために

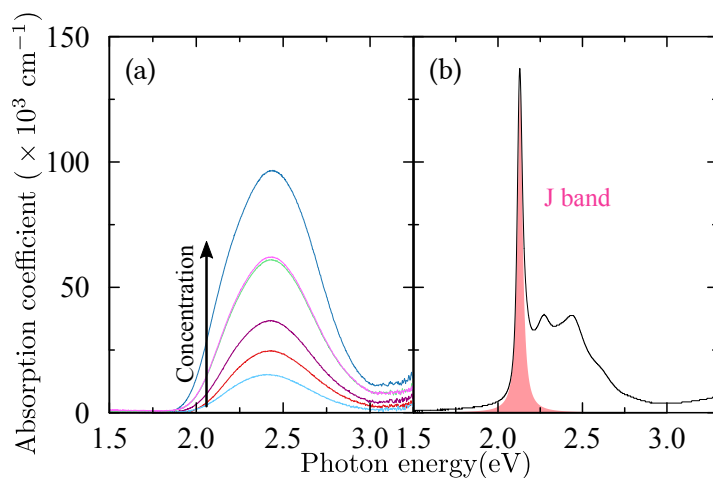


Figure 6.3 (a) Absorption spectra of cavity layers dependent on weight ratio of the Lemke dye to polymethyl methacrylate. (b) Absorption spectrum of the pseudoisocyanine J aggregates dispersed in gelatin thin film. The filled area indicates the J band [32].

は共振層が大きな吸収ピーク面積を持つ必要がある。なお、Lemke/PMMA 薄膜のように物質の吸収ピークが共振モードの線幅よりも大きな不均一広がりを持つ場合であっても真空 Rabi 分裂の大きさは吸収ピーク全体の面積で決まることが理論的に明らかになっている [44]。Lemke 色素を微小共振器に挿入した場合に観測され得る真空 Rabi 分裂エネルギーを予測するために、第 4 章で扱った pseudoisocyanine (PIC) J 会合体薄膜の吸収スペクトルを測定し、Figure 6.3 (b) に示す。この薄膜における膜厚は約 48 nm、PIC と gelatin の重量比は 0.30 であった。また、この薄膜を 1DPC 微小共振器に挿入した際に観測された真空 Rabi 分裂エネルギーは 68.1 meV であった [45]。

次に、Lemke 色素の吸収帯について考えていく。第 6.2.2 章でも述べた通り、Figure 6.3 (a) における Lemke 色素の吸収帯は振動励起準位に由来した複数のピークにより構成されている。このように複数のピークが観測される場合で、それぞれの吸収ピークが明確に分離している時、共振ピークは共振器ポラリトンの形成に伴って 3 つ以上に分裂する [8, 46–48]。この時、最も低エネルギー側と高エネルギー側を除いたポラリトン分枝をミドルポラリトン分枝と呼ぶ。これに対して吸収ピークの分離が明確でない場合、しばしばミドルポラリトン分枝が観測されない場合がある [9–11, 21–27]。このような吸収帯内に複数のピークを持つ物質を用いて観測した共振器ポラリトンをどのように取り扱うべきか考えるために、物質内に光電場により誘起される分極のコヒーレンスを考える。不均一広がりを持つ単一のピークで構成される吸収帯を持つ物質を用いて共振器ポラリトンを観測する場合、吸収帯内には均一広がりを持つ多数のピークが存在する。このため、すべての周波数において誘起分極が同じ位相で振動しているとは言えない。従って、この吸

取帯に由来して形成されるすべてのポラリトンにおいて、同じ位相で分子と共振器モードとのエネルギー交換が行われているとは限らない。しかし、このような物質における真空 Rabi 分裂を扱う場合、物質を疑似的な 2 準位系と考えることがほとんどである [47, 48]。これは通常の線形透過・反射分光で得られる情報から同じ位相でエネルギー交換を行うポラリトンのみを選択することが困難であるからだと考えられる。そして吸収帯の中に複数の振動励起準位が含まれる場合であっても、異なる位相を持つ誘起分極が混在するという状況は変わらない。そこで本研究においても Lemke 色素による吸収帯が 2.41 eV を遷移周波数とする疑似的な 2 準位系として扱えるものとして考察を進めていくこととする。

Figure 6.3 (a) で示した Lemke 色素による吸収帯全体の面積を J 会合体による吸収ピーク面積と比較したところ、前者は後者の約 8.3 倍であった。一方で、第 3.6 項で述べたように、第 4 章で用いた 1DPC 微小共振器のモード体積は金属鏡微小共振器のモード体積の 7.5 倍程度であると考えられる。さらに式 (2.126) より、物質の遷移周波数 ω_0 と共振モードの周波数 ω_k が共鳴する場合、物質の遷移周波数 ω_0 の比の 1/2 乗が真空 Rabi 分裂の比と一致する。そこで、PIC J 会合体と Lemke 色素の吸収ピークエネルギーの比をとると後者は前者の 1.1 倍であった。以上より、Lemke 色素を含む金属鏡微小共振器においては $\sqrt{8.3 \times 7.5 \times 1.1 \times 68.3} = 573$ meV 程度の真空 Rabi 分裂が観測されると予想できる。573 meV は Lemke 色素の遷移エネルギーである 2.41 eV の約 23 % に当たるため超強結合状態の実現が十分に期待できる。

ただし、式 (2.87) および式 (2.126) によれば真空 Rabi 分裂を正確に予測するためには吸収係数ピーク面積、共振器のモード体積、物質の遷移周波数に加えて共振層の誘電率の情報が必要である。さらに、式 2.126 は長波長近似を用いて算出されたが、実際には共振層のどの位置に分子を配置するかによって分子が感じる電場強度は異なる。従って、分子が共振層のどこに置かれたかによって真空 Rabi 分裂の大きさが変化することにも留意する必要がある。さらに、第 4 章で用いた 1DPC 微小共振器はモノリシックな構造ではなく、また PIC/gelatin 薄膜の膜厚と 1DPC 微小共振器の共振器長の間には大きな差がある。このことは PIC/gelatin 薄膜と 1DPC 反射鏡の間に空気が入り込み、共振層内部に挿入された物質の位置に偏りがある可能性が高いことを意味する。真空 Rabi 分裂の大きさを正確に見積もるためには、この分子位置の偏りの影響を考慮する必要も出てくるが、これらの影響を定量的に評価することには困難が伴う。

そこで別の方法による真空 Rabi 分裂の予測も併せて行った。すなわち、cyanine 色素 J 会合体を含む $\lambda/2$ 金属鏡微小共振器に関する過去の文献を調べ、その真空 Rabi 分裂エネルギーから Lemke 色素を含む微小共振器における真空 Rabi 分裂の大きさを概算した。cyanine 色素 J 会合体を挿入した金属鏡微小共振器においては、一般的に数 100 meV の真空 Rabi 分裂エネルギーが観測される [49–52]。これらの報告では Lemke 色素を含む微小共振器と同じ金属微小共振器を用いているため、両者のモード体積は等しいと仮定す

る。また、これらの J 会合体の吸収ピークエネルギーは 2 eV 程度で、Lemke 色素の吸収ピークエネルギーとそれほど大きな差があるわけではない。そこで、Figure 6.3 で観測された吸収係数ピーク面積の大きさのみを比較すると、Lemke 色素を含む金属鏡微小共振器においては、J 会合体を含む微小共振器よりも $\sqrt{8.3}$ 倍大きい—例えば 1 eV を超えるような—真空 Rabi 分裂エネルギーの観測が期待できる。

なお、トルエンは揮発性の溶媒であるため、第 6.3.2 項で作製したそれぞれの溶液における PMMA 濃度は経時的に変化する可能性がある。従って、PMMA に対する Lemke 色素の濃度が PMMA を溶解したトルエン溶液に対する色素の質量に比例すると断言できない。そこで、以降は作製した試料を吸収係数の大きさをラベリングし整理することにする。

6.3.4 線形透過分光

微小共振器における透過スペクトルの光入射角度依存性を測定するために、Figure 5.6 で示した光学系における translation stage を rotating stage に置き換えた。使用した光学系の概略図を Figure 6.4 に示す。偏光板を用いて入射光を S 偏光または P 偏光とした。試料を rotating stage を用いて回転させることで光の入射角度を変化させた。

まず、共振層が PMMA のみで構成されており、Lemke 色素が挿入されていない試料に関して、透過スペクトルの光入射角度依存性を測定した。結果を Figure 6.5 に示す。S 偏光においても P 偏光においても微小共振器の共振ピークは入射角度が大きくなるにしたがって高エネルギー側にシフトしていることがわかる。共振ピークエネルギーを入射角度に対してプロットするとともに、実験結果に対して式 (3.68) をモデル関数としてフィッティングしたものを Figure 6.6 に示す。実験結果と理論計算はよく一致し、この理論式が妥当なものであることが確かめられた。一方、P 偏光における共振ピークの入射角度依存性は S 偏光に対するそれと比べて小さいことがわかる。同様の現象は過去に観測されており、これは金属反射鏡におけるプラズモンとの相互作用により、P 偏光にお

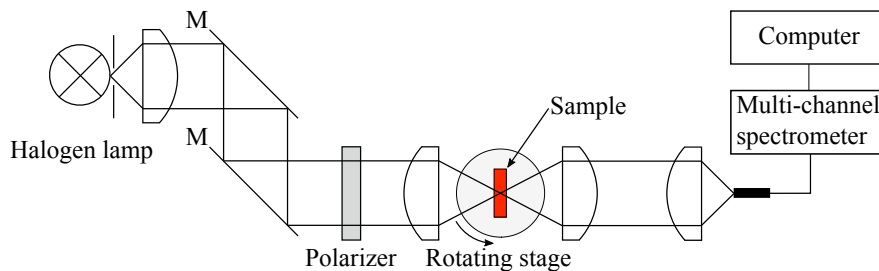


Figure 6.4 The schematic layout of the optical system for the transmission spectroscopy dependent on the incident angle of the light.

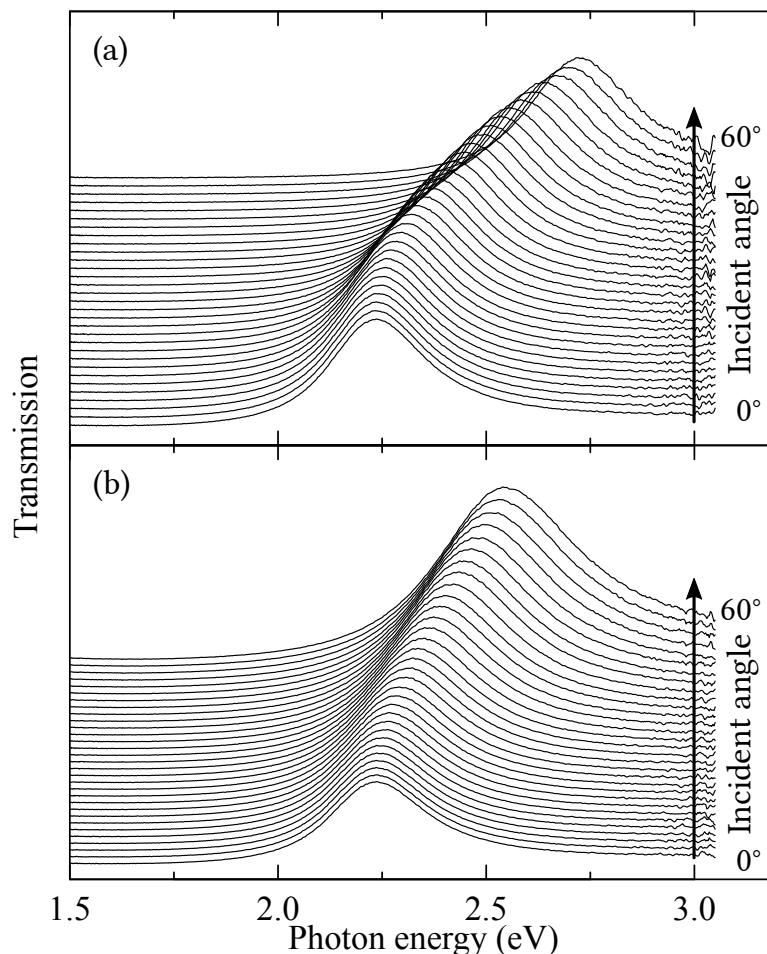


Figure 6.5 Transmission spectra of the blank microcavity dependent on incident angle of (a) S- and (b) P-polarized light.

ける実効屈折率 n_{eff} が増大したためだとされている [52]. これを確かめるためにフィッティングによって算出した両偏光に対する実効屈折率 n_{eff} を Table 6.1 に示す. S 偏光における実効屈折率 n_{eff} は 1.53 と PMMA の実屈折率と近い値となったのに対し, P 偏光においては 1.80 となり, 実屈折率よりも大きな値となった.

次に入射光が S 偏光および P 偏光の場合の Lemke 色素を含む微小共振器における透過スペクトルの入射角度依存性を Figure 6.7 および Figure 6.8 にそれぞれ示す. 全ての試料において色素の吸収エネルギー近傍で共振ピークは 2 つに分裂した.

測定した透過スペクトルから透過ピークエネルギーの入射角度依存性を調べた. 入射ピークエネルギーの算出のためにフィッティングを行った. それぞれの透過ピークは Lemke 色素の大きな不均一広がりを反映して, 単純な Lorentz 関数では表現できない可能性がある. そこで, Lorentz 関数と Gauss 関数に重み付けをして足し合わせた擬 Voigt 関数を用いることにした. すなわち, それぞれの透過スペクトルに対して 2 つ

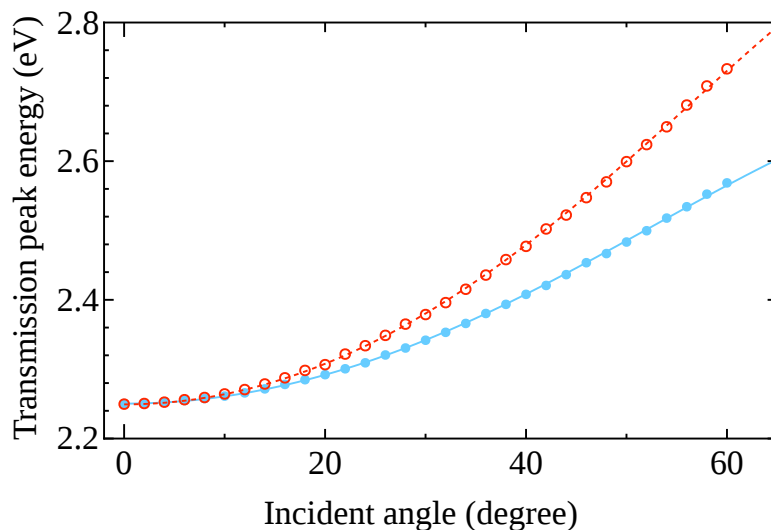


Figure 6.6 Dependence on light-incident angle of the transmission-peak-energy of the blank microcavity. The open circles and dotted line are experimental results and theoretical calculation for S-polarized light. The closed circles and solid line are those for P-polarized light.

の擬 Voigt 関数の和をモデル関数としてフィッティングを行い、共振ピークの入射角度依存性を求めた。結果を Figure 6.9 および Figure 6.10 に示す。同時に式 (2.133) に示した Hopfield Hamiltonian に基づく理論式をモデル関数とし、実験結果に対してフィッティングを行った。第 2 章で記したように、Hopfield Hamiltonian を用いることで反回転項および A^2 項の寄与を計算に含めることができ、超強結合におけるエネルギー固有値を求めることができる。すべての試料において、実験結果は理論計算とよく一致した。フィッティング結果からフィッティングパラメーターである実効屈折率 n_{eff} と真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE を求め、Table 6.1 に示す。

まず、入射光が S 偏光の場合の実効屈折率 n_{eff} について考える。実効屈折率 n_{eff} は Lemke 色素濃度が低い場合、PMMA の実屈折率である 1.50 に近い値になる。一方で、色素濃度が大きくなると実効屈折率 n_{eff} も 2 程度まで大きくなった。これは、色素の吸収により共振層における実屈折率が大きくなったためであると考えられる。また、入射光が P 偏光の場合の実効屈折率 n_{eff} が S 偏光の場合よりも大きいのは、色素の含まれていない場合の微小共振器の場合と同様に、金属反射鏡におけるプラズモンによる影響であると考えられる。

次に、真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE について考える。どの試料においても、偏光に依存せず同程度の真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE が得られた。ただし、作製した試料は S 偏光の入射光を想定して作製したため、P 偏光を用いた測定では測定した入射角度の範囲内で共振モードと物質の遷移エネルギーが完全には共鳴しない試料が多い。そこで、

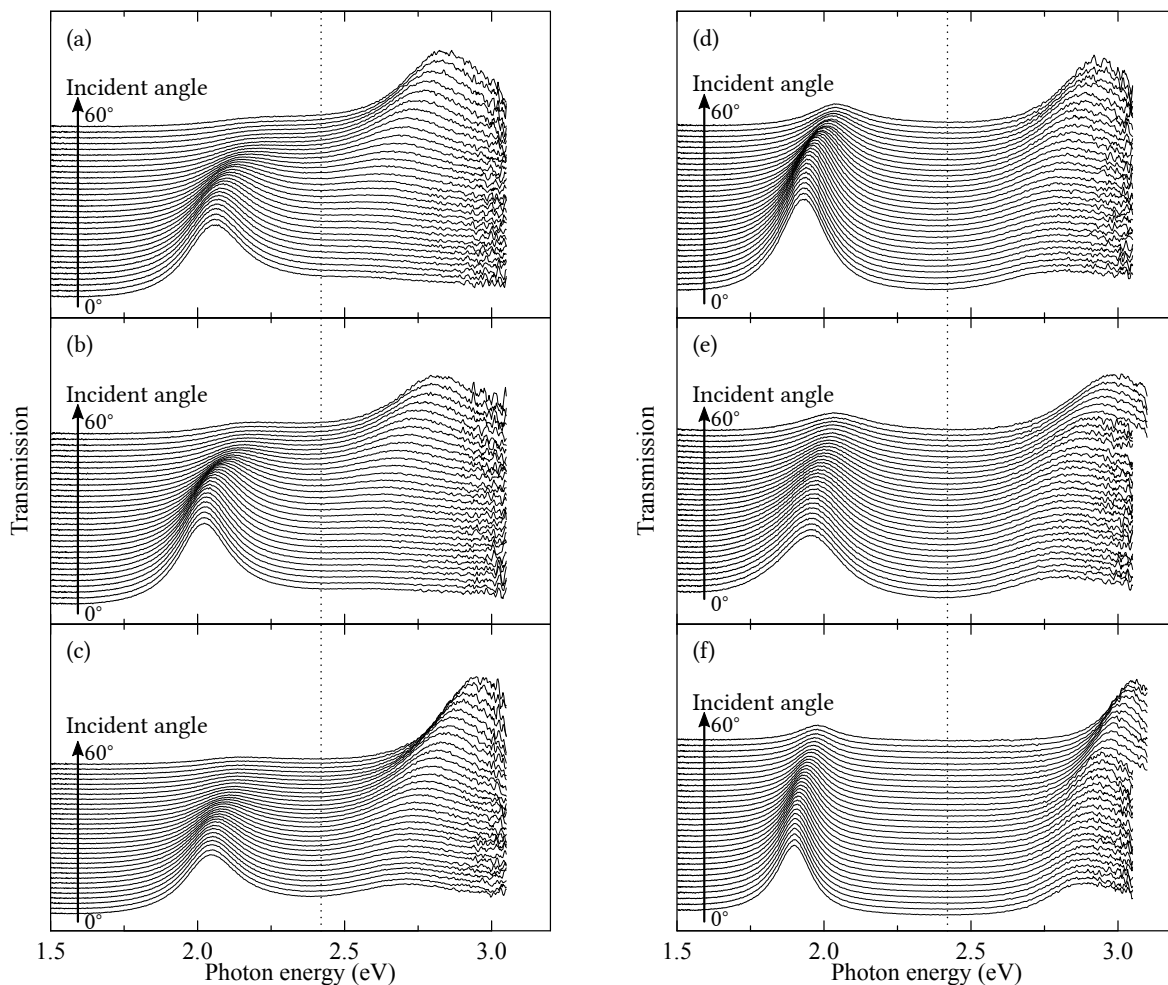


Figure 6.7 Transmission spectra of the microcavity dependent on incident angle of light. The absorption coefficients at the absorption peak of the cavity layer were (a) 15300, (b) 24700, (c) 36800, (d) 61100, (e) 62200, and (f) 97200 cm^{-1} [32]. The dotted lines show the energy of the absorption peak. The incident light was S-polarized.

S 偏光を用いた測定により得られた真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE を選び、共振層における吸収係数との関係を考えることにする。式 (2.87) および式 (2.126) より、真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE は共振層の吸収ピーク面積の $1/2$ 乗と比例する。また、吸収ピークの線幅がすべての試料に対して一定であれば、吸収ピーク面積は吸収ピークの吸収係数の大きさに比例する。従って、真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE を吸収帯における吸収係数の最大値を $1/2$ 乗した値に対してプロットし、Figure 6.11 に示す。前者は後者に比例して増加することが確かめられた。従って、Figure 6.2 から予想された通り、Lemke 分子間の相互作用は小さく、分子間のエネルギー移動による真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE への影響は小さいと考えられる。真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE および ΔE と物質の遷移

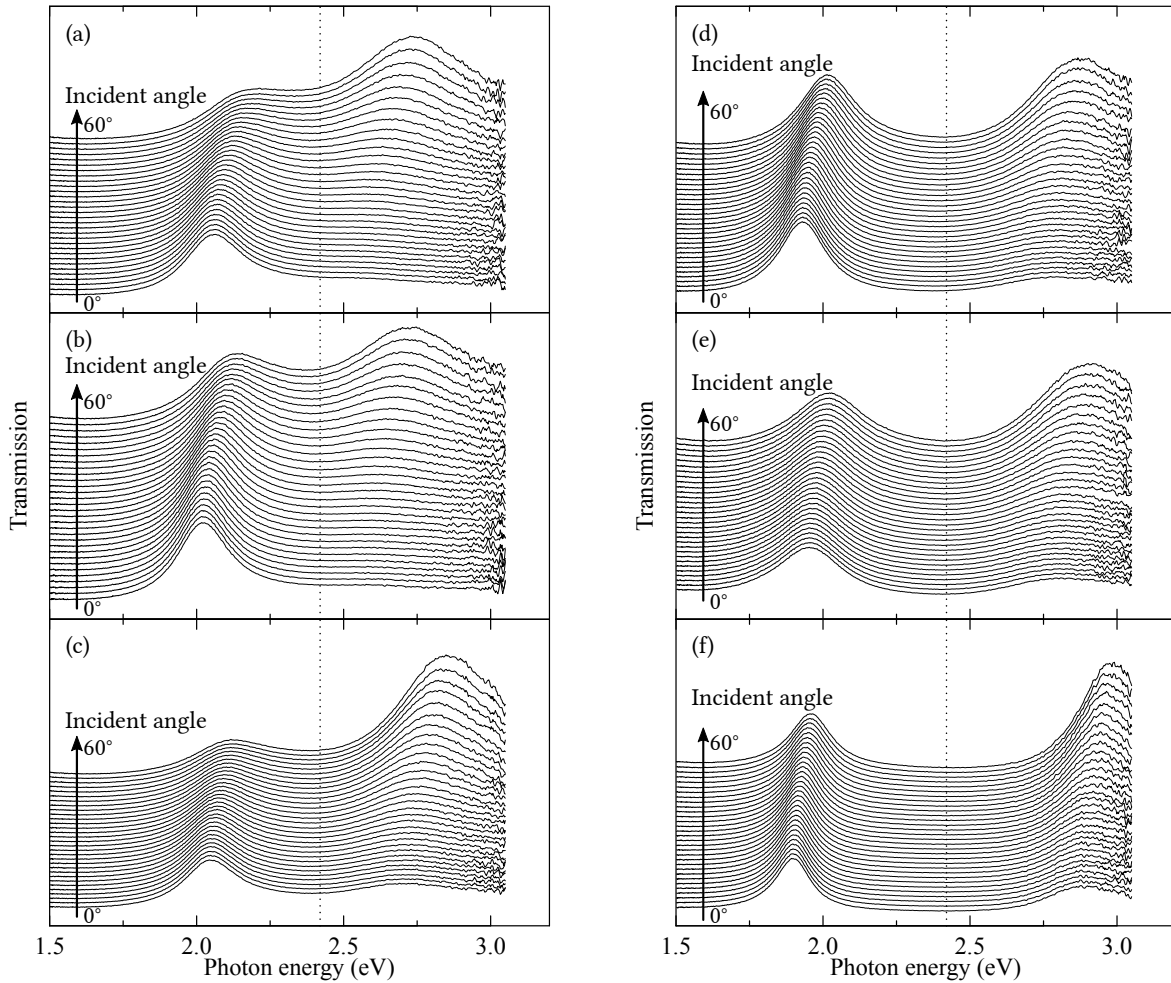


Figure 6.8 Transmission spectra of the microcavity dependent on incident angle of light. The absorption coefficients at the absorption peak of the cavity layer were (a) 15300, (b) 24700, (c) 36800, (d) 61100, (e) 62200, and (f) 97200 cm^{-1} . The dotted lines show the energy of the absorption peak. The incident light was P-polarized.

エネルギー E_0 との比 $\Delta E/E_0$ はそれぞれ 1.028 eV, 0.42 に達し, 超強結合状態が観測できたと考えられる [32]. 有機物を用いた系で超強結合状態に達する真空 Rabi 分裂の大きさのみを物質の濃度あるいは吸収の大きさを変えることで制御したという報告は既に存在するが, いずれの報告においても物質の吸収ピークエネルギーや吸収帯の形が変化していた [11, 21]. これに対して Lemke 色素を用いる場合, これらをほとんど変化させることなく真空 Rabi 分裂を大きく変化させることができる [32]. この特徴は有機物を用いた共振器ポラリトンに関する研究を行う上で大きなアドヴァンテージになると考えられる.

第 2 章に示したように, 超強結合状態において, 微小共振器の共振エネルギーと物質の遷移エネルギーが共鳴する時, 真空 Rabi 分裂は物質の遷移エネルギーに対して非対称

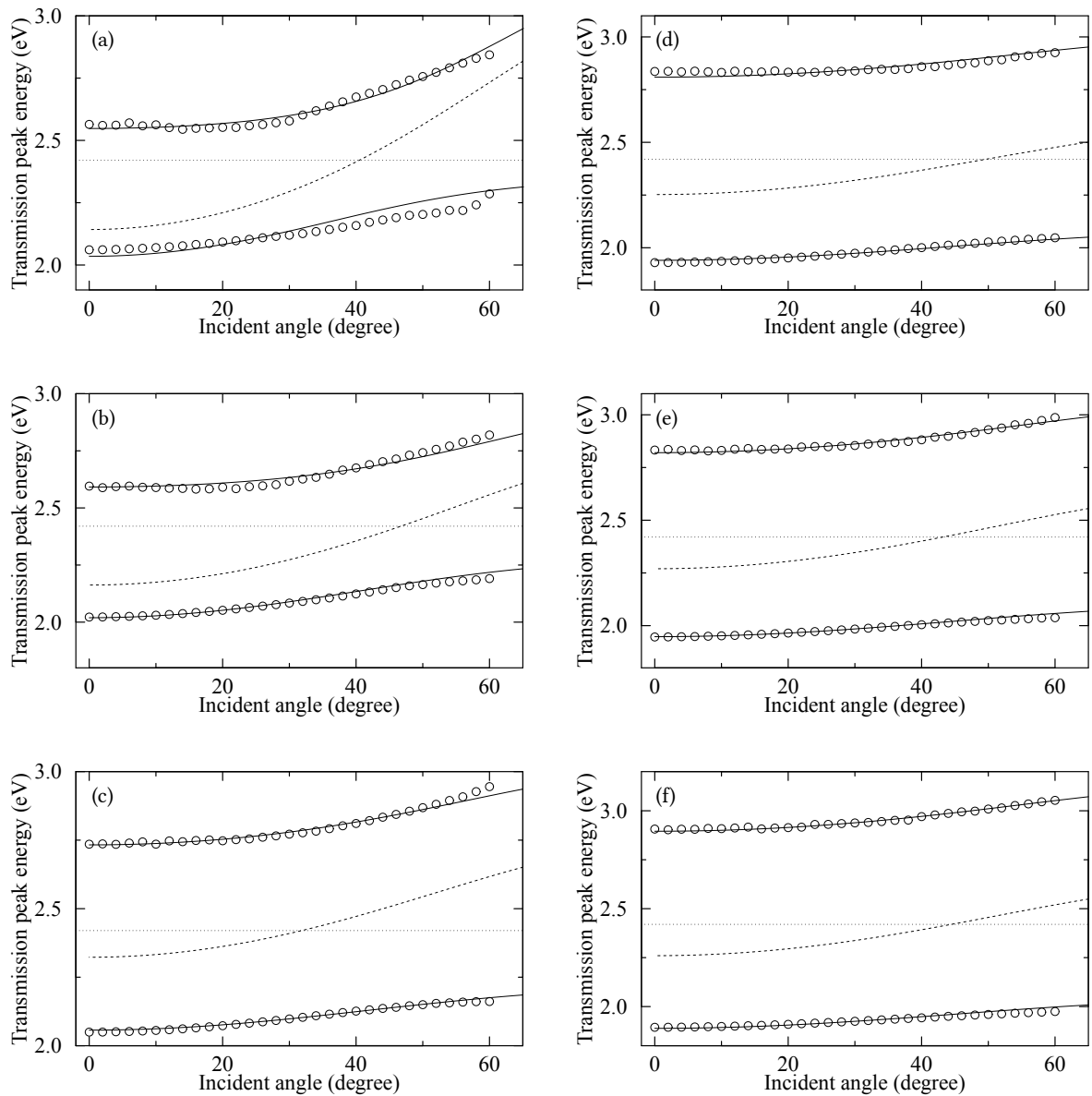


Figure 6.9 Dependence of transmission-peak-energy of the microcavity on the incident angle of the light (open circles). The absorption coefficients at the absorption peak of the cavity layer were (a) 15300, (b) 24700, (c) 36800, (d) 61100, (e) 62200, and (f) 97200 cm⁻¹ [32]. The solid lines are curve fits. The dotted lines are transition energy of Lemke dye and the dashed lines are the cavity resonance, which uncouples with the excitons, calculated by using the fit parameters. The incident light was S-polarized.

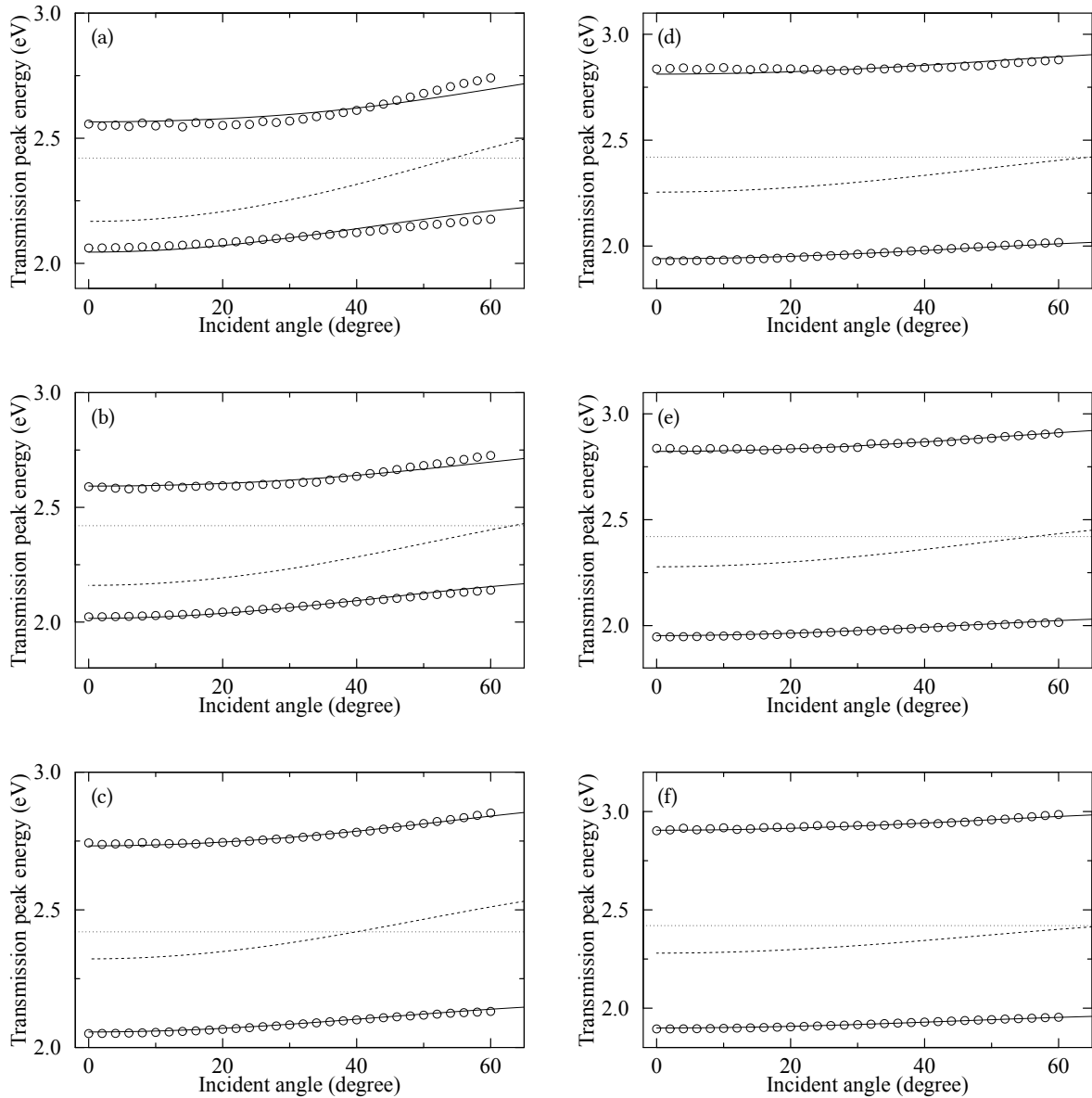


Figure 6.10 Dependence of transmission-peak-energy of the microcavity on the incident angle of the light (open circles). The absorption coefficients at the absorption peak of the cavity layer were (a) 15300, (b) 24700, (c) 36800, (d) 61100, (e) 62200, and (f) 97200 cm⁻¹. The solid lines are curve fits. The dotted lines are transition energy of Lemke dye and the dashed lines are the cavity resonance, which uncouples with the excitons, calculated by using the fit parameters. The incident light was P-polarized.

Table 6.1 The dependence of the effective refractive index n_{eff} , the vacuum Rabi splitting energy ΔE and the fraction of ΔE to the exciton transition energy (E_0) on absorption coefficient α and polarization (Pol.) of the incident light. n_{eff} and ΔE are extracted from the fitting results in Figure 6.9 and Figure 6.10.

α (cm ⁻¹)	Pol.	n_{eff}	ΔE (eV)	$\Delta E/E_0$
0	S	1.53	0	0
	P	1.80	0	0
15300	S	1.40	0.458	0.190
	P	1.83	0.481	0.200
24700	S	1.62	0.541	0.224
	P	1.98	0.545	0.226
36800	S	1.88	0.683	0.283
	P	2.28	0.683	0.283
61100	S	2.08	0.884	0.368
	P	2.49	0.886	0.368
62200	S	1.97	0.888	0.368
	P	2.46	0.885	0.367
97200	S	1.96	1.028	0.427
	P	2.76	1.026	0.426

となる [11, 13, 14]. そこで、フィッティング結果からそれぞれの入射角度における共振エネルギーを算出し、Lemke 色素の吸収ピークエネルギー E_0 と最も近くなる入射角度を割り出した。算出した入射角度におけるポラリトン下枝および上枝の光子エネルギー $E_{\text{LP,UP}}$ を算出した。 $E_{\text{LP,UP}}$ と E_0 の差の絶対値をとり、 E_0 で割って規格化した。以上のようにして算出した値 $|E_{\text{LP,UP}} - E_0|/E_0$ を $\Delta E/E_0$ に対してプロットし、それを Figure 6.12 に示す。さらに Figure 6.12 に full Hopfield Hamiltonian を用いて計算した理論値を併せて示す。実験値と理論値はよく一致しており、真空 Rabi 分裂が大きくなるのに従って、分裂の非対称性—高エネルギー側への偏り—が増していることがわかる。これは第 2 章で示した超強結合の性質と合致しており、Lemke 色素を含む金属鏡微小共振器においては超強結合状態の特徴が色濃く表れているといえる。

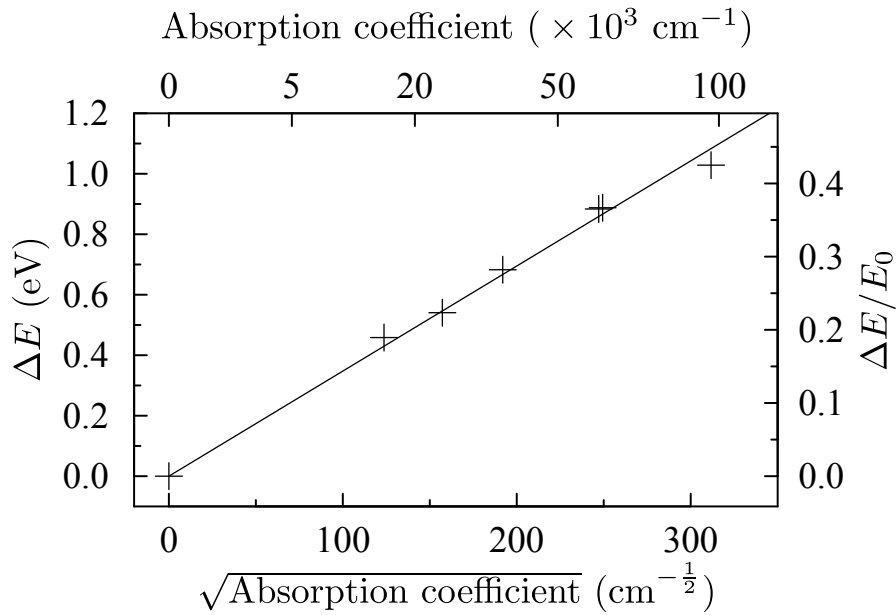


Figure 6.11 Dependence of vacuum Rabi splitting energy ΔE on square root of absorption coefficient of cavity layers (crosses). $\Delta E/E_0$, which is the ratio of the vacuum Rabi splitting energy to the transition energy of the exciton, is shown on the right vertical axis. The solid line is to guide the eyes [32].

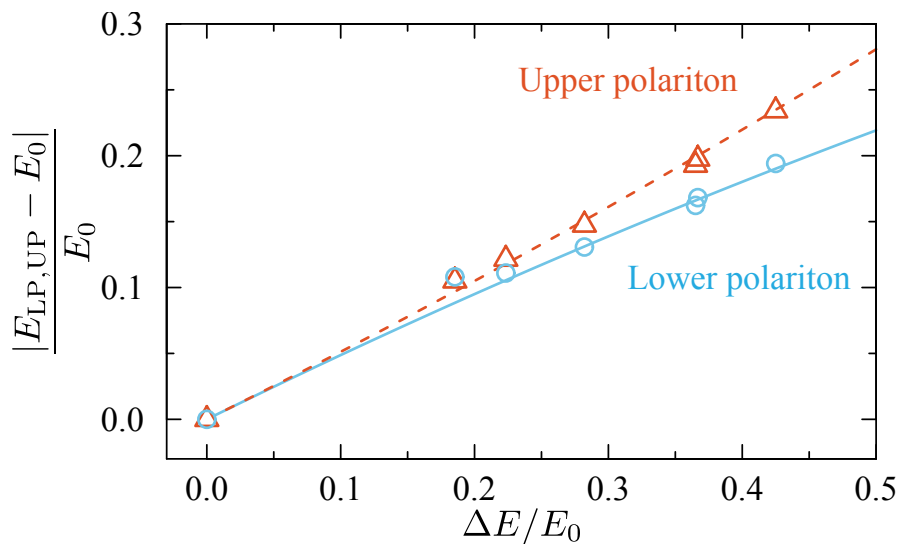


Figure 6.12 $|E_{LP} - E_0|/E_0$ ($|E_{UP} - E_0|/E_0$), which is the ratio of (i) the normalized difference between the transmission-peak energy of the lower (upper) polariton near the resonance to (ii) the matter transition energy as a function of $\Delta E/E_0$, which is the ratio of the vacuum Rabi splitting energy to the transition energy of the exciton. The dashed and solid lines show the calculated results for the lower and upper polariton, respectively [32], based on the full Hopfield Hamiltonian [53].

6.4 超高速分光

6.4.1 蛍光寿命測定

作製した試料の内、最も大きな真空 Rabi 分裂が観測された $\alpha = 97200$ の微小共振器に関して蛍光寿命測定および過渡透過分光を行った。まず、蛍光寿命測定の方法と結果について述べる。Figure 6.13 に蛍光寿命測定のために構築した光学系の模式図を示す。まず、試料を波長 403 nm、パルス幅 40 ps のパルスレーザー (PiL040: Advanced Laser Diode Systems A. L. S. GmbH) で励起した。この時、励起光を 1 つ目の集光レンズの軸から上にずらした状態で入射させることで、コリメーターレンズの有効口径内に励起光が直接入射しないようにした。これは励起光の散乱光をカットするためのカラーフィルターに励起光が直接入射することでカラーフィルターが発光するのを防ぐためである。試料から放出された蛍光をコリメーターレンズで平行光線にしたのちに、レンズで集光し光ファイバーに入射させた。光ファイバーに入射された蛍光をファイバーの逆側の端面から出射させ、コリメーターレンズおよび集光レンズを用いて分光器 (Acton Insight EFP:

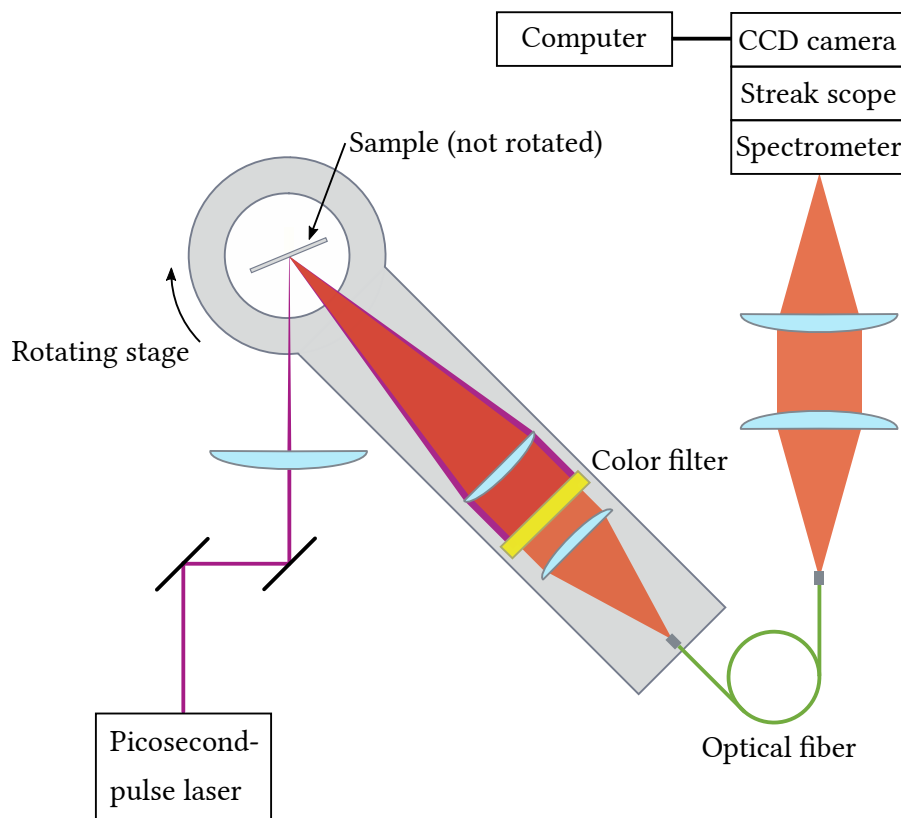


Figure 6.13 The schematic layout of the optical system for the time-resolved photoluminescence spectroscopy.

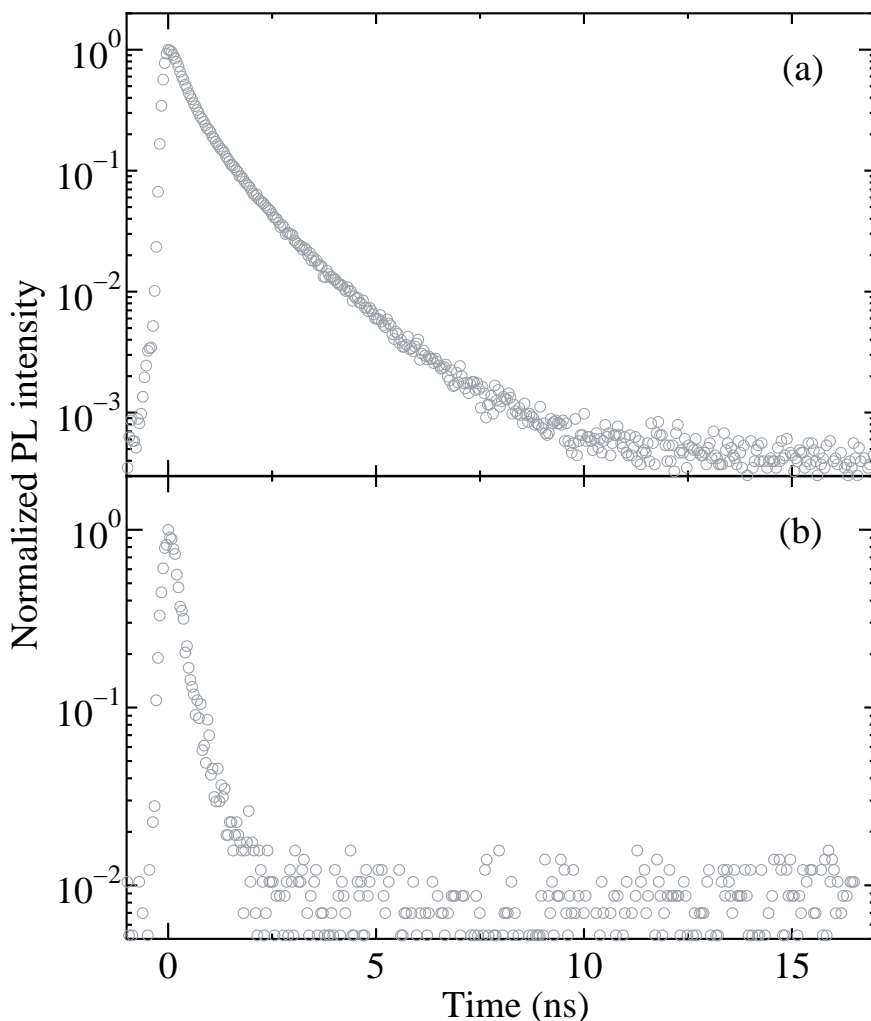


Figure 6.14 The time-resolved PL intensity of (a) a naked Lemke dye dispersed in the PMMA thin film (Lemke/PMMA) and (b) the metal cavity containing Lemke/PMMA thin film.

SK-Advanced Solutions, Ltd.) に入射させた。分光器により波長分解された光は分光器に接続されたストリークスコープ (C10627: 浜松ホトニクス株式会社) および CCD カメラ (C9300: 浜松ホトニクス株式会社) を用いて時間分解され、蛍光強度の時間依存性を測定することが可能となる。さらに、試料からの蛍光をコリメートするレンズ、2 つ目の集光レンズ、光ファイバーの先端を回転ステージの上に乗せ、試料からの蛍光の任意の角度成分のみを測定出来るようにした。回転ステージの回転軸は試料上の励起光が集光される点と一致するようにした。試料とコリメートレンズの距離、およびコリメートレンズの有効口径から、コリメートレンズが切り取る立体角を求めると $24 \text{ msr} (= 8.9^2 \text{ deg}^2)$ であった。

構築した光学系を用いて測定した裸の Lemke/PMMA 薄膜および Lemke/PMMA 薄

膜を含む微小共振器の蛍光強度の時間依存性を Figure 6.14 に示す. 測定の際には微小共振器の蛍光強度の時間依存性測定において, 試料を構成する金属鏡および共振層に対して法線方向を 0° とした時に, 45° 方向に放出される蛍光を測定できるように回転ステージの角度を調整した. これは, 第 6.3.4 項におけるフィッティングの結果から, 透過測定の際に入射角 45° 近傍における共振モードが Lemke の吸収ピークエネルギーと一致したためである. 測定した 2 つのデータを比べると Lemke/PMMA を含む微小共振器においては裸の Lemke/PMMA 薄膜に比べて蛍光寿命が短いことがわかる. この原因は金属に対するエネルギー移動に由来した消光および Purcell 効果による自然放出の増強であると考えられる. 微小共振器における傾向寿命は数 100 ps から数 ns 程度であった.

6.4.2 過渡透過分光

Figure 6.15 に示す 2 つの励起配置における過渡透過分光—これらを実験 (a) および実験 (b) と呼ぶことにする—を $\alpha = 97200$ の微小共振器に対して行った. 実験 (a) においてはポラリトン下枝に対応する光子エネルギーを持つ光で試料を pump した後, 真空 Rabi 分裂エネルギーに対応する光子エネルギーを持つ光により probe した. この実験ではポラリトン下枝から上枝へと状態が遷移することにより, probe 光に光誘導吸収が生じることを期待した. 実験 (b) においては pump 光, probe 光ともにポラリトン下枝に対応する光子エネルギーを持つようにした. この場合, pump 光により吸収飽和が生じ, probe 光の透過強度が増加すると考えられる.

Figure 6.16 に過渡透過分光のために構築した pump-probe 分光系の模式図を示す. Mode Locked Ti: Sapphire レーザー (Mantis: Coherent, Inc.) から出射した光を Ti: Sapphire 再生増幅器 (Legend Elite: Coherent, Inc.) により増幅した. 再生増幅器

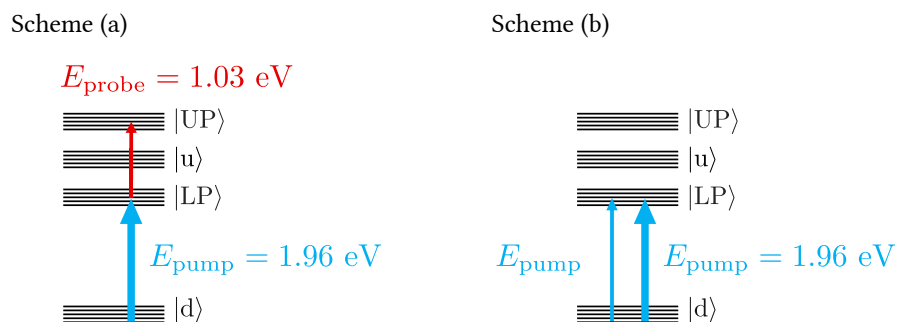


Figure 6.15 The energy-level schematic of ultrastrongly coupled microcavity containing Lemke dyes. The energies correspond to the pump and probe light in the scheme (a) and (b). $|d\rangle$, $|u\rangle$, $|LP\rangle$, $|UP\rangle$ indicate the ground state, excitation state of the naked exciton, the lower polariton state, and the upper polariton state, respectively [33].

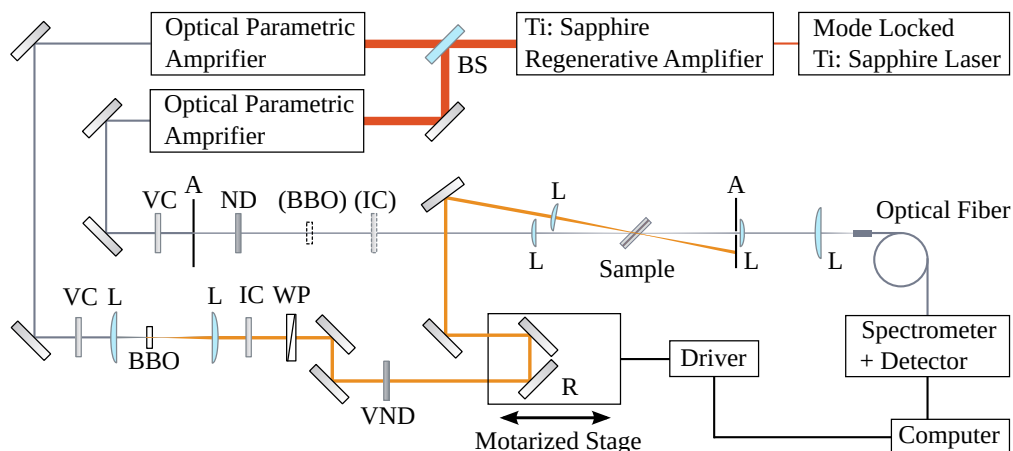


Figure 6.16 The schematic layout of the optical system for the pump-probe spectroscopy. BS, L, BBO, WP, R and A are a beam splitter, Lens, Ba(BO₂)₂ crystal, half wavelength wave plate, retroreflector, and aperture, respectively. VC and IC are visible light- and IR-cut filters. ND is a ND filter and VND is a variable ND filter.

の平均出力は約 3.2 W，繰り返し周波数は 1 kHz，パルス幅は 35 fs，中心波長は 800 nm であった。再生増幅から出力された光をビームスプリッターにより 2 つに分け，2 台の Optical Parametric Amplifier (TOPAS: Coherent, Inc.) によってそれぞれ波長変換を行った。これにより，pump 光と probe 光の波長を独立して制御することができる。

実験 (a) (b) とともに，一方の Optical Parametric Amplifier から発生させた光の波長は 1260 nm であった。この光をレンズを用いて BBO 結晶に対して集光し，第 2 高調波を発生させた後，半波長板で偏光を S 偏光とし，pump 光として用いた。pump 光のパルスエネルギーは可変 ND フィルターにより 10 nJ – 5 mW 程度の範囲で調整できるようにした。実験 (a) においては Optical Parametric Amplifier 2 から発生させた波長 1200 nm，S 偏光の光を probe 光として用いた。また，分光器および検出器としてマルチチャンネル分光光度計 (NIR-I (λ : 1.7) : 浜松ホトニクス社) を用いた。実験 (b) においては BBO 結晶により Optical Parametric Amplifier 2 から発生させた波長 1260 nm の光の第 2 高調波を発生させて probe 光とした。分光器および検出器にはポリクロメーター (M25-TP : 分光計器株式会社) に CCD カメラ (NTE2/CCD-1024/256-OP/1: Princeton Instruments, Inc.) を接続したものを使用した。分光器に搭載された回折格子の刻みは 300 Groves/nm であった。どちらの実験においても測定終了後に probe 光のみを試料に入射させ，実験前と透過率が大きく変化していないかを調べ，試料に光による損傷が生じていないかを確認した。また，相互相関により測定したこの実験系における時間分解能は < 300 fs であった。

まず，実験 (a) において測定したゼロ点近傍における規格化差分透過強度 $\Delta T/T$ スペ

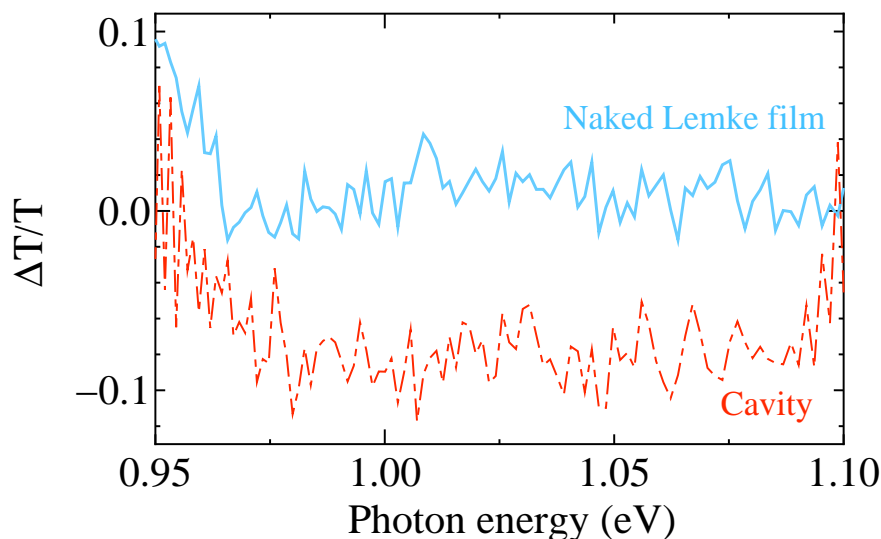


Figure 6.17 The $\Delta T/T$ spectra at the delay time $t = 0$ ps of the ultra-strongly coupled microcavity (dashed-dotted line) and naked Lemke/PMMA thin film (solid line) [33].

クトルを Figure 6.17 に示す. この時, 試料上での pump 光の単位面積当たりのパルスエネルギーは $0.44 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった. 真空 Rabi 分裂エネルギーに対応する 1.03 eV を中心に規格化差分透過強度が負になっており, 光誘起吸収が生じていることがわかる. 比較のため微小共振器に加えて裸の薄膜における $\Delta T/T$ スペクトルを測定し Figure 6.17 に示す. 裸の薄膜においては光誘起吸収は生じず, $\Delta T/T$ はほぼゼロであった. 従って, 光誘起吸収は Lemke/PMMA 薄膜を共振器構造に挿入することで形成された新たな準位への吸収により生じたと考えられる [33].

次に, 実験 (a) においては光子エネルギー 1.03 eV , 実験 (b) においては光子エネルギー 1.97 eV における probe 光の強度を pump 光に時間遅延を与えながら測定し, そこから $\Delta T/T$ の時間発展を算出した. 結果を Figure 6.18 に示す. この時, 試料上での pump 光の単位面積当たりのパルスエネルギーは実験 (a) においては $0.88 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, 実験 (b) においては $0.18 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった. 2 つの実験において観測された $\Delta T/T$ の時間変化はどちらも数 ps 程度の緩和速度を持つことがわかる [33]. もし, 実験 (a) における光誘導吸収がポラリトン分枝間の遷移に由来し, Figure 6.15 におけるエネルギーダイアグラムで説明できるのならば, ポラリトン下枝が励起されている間は光誘導吸収が持続するはずである. この場合, 実験 (b) において測定した吸収飽和の減衰寿命が実験 (a) における光誘導吸収の減衰寿命と同等となるのは妥当な結果だといえる. しかし, Figure 6.15 のようにポラリトン下枝から上枝への遷移を観測したのか, ポラリトン上枝ではない別の準位への遷移を観測したのかには議論の余地がある.

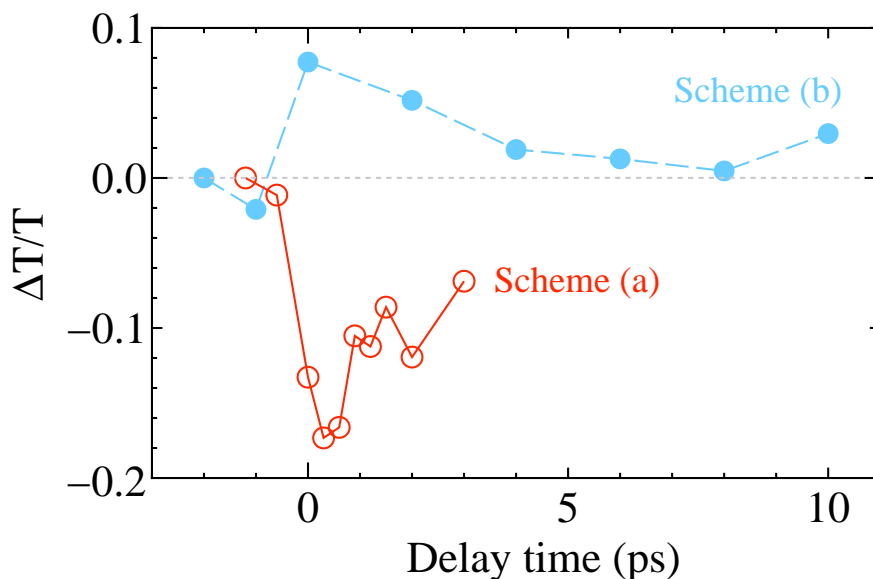


Figure 6.18 The time-dependent $\Delta T/T$ when the photon energy of the probe light was (open circles) 1.03 eV—scheme (a)—and (closed circles) 1.96 eV—scheme (b). The lines are guides to the eyes [33].

第 6.1 節でも述べたように、通常、ポラリトン分枝間の遷移は禁制である。これは、2 つのポラリトン分枝の波動関数が共振器における $|1\rangle$ と物質における $|u\rangle$ の線形結合となるためである。すなわち、2 つの分子は同じ偶奇性を持つため、反転対称性のある系においては遷移は禁制となる。しかし、Lemke 分子は push-pull 構造を持った非対称性の高い分子であるため、このような選択測が破れている可能性がある。

ところで、第 6.3.4 項において観測された真空 Rabi 分裂エネルギーは多数の分子による寄与を足し合わせたものである。式 (2.126) より、真空 Rabi 分裂エネルギーは分子数 N の $1/2$ 乗に比例する。このため、単分子の吸収スペクトルを考えた場合に、第 6.3.4 項で観測したような大きな真空 Rabi 分裂が生じているとは限らないし、スポットサイズ内に膨大な分子が存在することを考えると、分子 1 個当たりの真空 Rabi 分裂は非常に小さくなる可能性がある。この時単分子のスペクトル線幅が狭いと仮定するなら、今回用いた probe 光によって分子内でポラリトン下枝から上枝への遷移が起こることは不可能であり、ポラリトン上枝ではない別の準位への遷移を観測した可能性が高くなる。

一方で、分子 1 個に対する真空 Rabi 分裂が非常に小さい場合でも、単分子のスペクトル線幅が大きい場合、ポラリトン下枝の低エネルギー側の裾とポラリトン上枝の高エネルギー側の裾の間のエネルギー差が probe 光の光子エネルギーに対応し得る。また、大きな不均一広がりを持つ分子集団において、集団を構成する個々の分子の遷移エネルギーは互いに異なる。このことはそれぞれの分子が置かれた環境が異なることを反映している。従って、吸収エネルギーが共振ピークと共鳴している分子と、両者が大きくずれている分

子が混在していると考えられる。この時、分子1個に対するポラリトン上枝と下枝のエネルギー差は共振モードとの離調が大きくなるほど大きくなると考えられる。この場合もポラリトン上枝と下枝のエネルギーが probe 光のエネルギーに対応し得るようになる。さらに、Lemke 色素の不均一広がり内部には多数の振動励起準位が存在するため、単一分子を共振モードと相互作用させる場合、ミドルポラリトン分枝が形成される可能性がある。従って、ポラリトン下枝と上枝の間のエネルギー差は第 6.3.4 項で観測された真空 Rabi 分裂エネルギーを式 (2.126) にあてはめて考えるだけでは計算できない。上述のような状況においては、単一の Lemke 分子が大きなスペクトル線幅を持つと仮定することで、probe 光によってポラリトン分枝間の遷移が十分に起こり得ると考えられる。

次に、実験 (b) と第 6.4.1 項における蛍光寿命測定の結果を比較する。実験 (b) において得られたポラリトン下枝の減衰寿命は蛍光寿命と比べて 1-2 桁程度短い。この原因として、ポラリトン下枝内部に分子の振動励起準位に由来した多数の振動準位が存在し、振動準位間の無輻射緩和が起こっている可能性がある。通常、励起状態に複数の振動準位がある場合、励起された分子は最もエネルギーの低い振動準位（最安定準位）まで無輻射緩和したのちに基底状態に輻射緩和し蛍光を発する。このような過程を pump-probe 分光で測定する場合、probe 光で観測可能なエネルギー帯に励起状態における最安定準位が含まれている必要がある。しかし、共振ピークエネルギーと Lemke 色素の吸収ピークエネルギーが一致している時のポラリトン下枝の線幅は約 150 meV で probe 光のスペクトル線幅 (~100 meV) よりも広い。また Figure 6.18 におけるデータは 1.97 eV における信号のみを抜き取っている。このため、今回行った実験では最安定準位から基底状態への緩和を観測することはできない。従って、pump-probe 分光で観測された緩和速度は状態が励起された振動準位から最安定準位に移るまでの寿命であると考えられる。ただし、このような現象が起こっていると断言するためには、Lemke 色素を含む微小共振器における Stokes shift の有無等を調べるため、さらなる実験を行う必要がある。なお、有機材料を含む金属鏡微小共振器における同様の現象は他のグループからも報告されている [28]。

6.5 まとめ

本章では Lemke 色素を含む金属鏡微小共振器における超強結合の観測と超高速分光に関する報告を行った [32, 33]。まず、Lemke 色素の合成方法や化学構造に関して説明を加えた後に、吸収分光を通して polymethyl methacrylate (PMMA) 薄膜中の Lemke 色素が単分散に近い状態であることを明らかにした。さらに、Lemke 色素を分散させた PMMA 薄膜における吸収係数スペクトルを pseudoisocyanine J 会合体の吸収係数スペクトルと比較し、前者は後者の 8.3 倍程度の吸収ピーク面積を持つことがわかった。この

数値から、Lemke 色素を用いることで 0.5–1 eV 程度の真空 Rabi 分裂を伴った超強結合状態の観測が期待できると見積もることができた。

次に、Lemke 色素を分散させた PMMA (Lemke/PMMA) 薄膜を金属鏡微小共振器に挿入した試料を作製し、線形透過スペクトルの光入射角度依存性を測定した。この時、Lemke 色素と PMMA の量比を変化させることで共振層における Lemke 色素分子の濃度を変化させた。測定した線形透過スペクトルから共振ピークの入射角度依存性を算出し、full Hopfield Hamiltonian を用いた超強結合状態に対する理論計算をモデル関数としたフィッティングを行った所、両者はよく一致した。フィッティング結果から算出した真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE および ΔE と物質の遷移エネルギー E_0 との比 $\Delta E/E_0$ はそれぞれ最大で 1.028 eV, 0.42 に達し、超強結合状態を観測できたと考えられる。さらに、PIC の場合 (第 4.4.3 項) とは異なり、真空 Rabi 分裂エネルギーは高色素濃度領域でも飽和せず、全領域で共振層の吸収係数の大きさの 1/2 乗に比例して増加した。これは Lemke 色素が単分散に近い状態となっているため、分子間のエネルギー移動による真空 Rabi 分裂エネルギー ΔE への影響が小さかったためと考えられる。有機物を用いた超強結合系で真空 Rabi 分裂の大きさを物質の濃度あるいは吸収の大きさを変えることで制御したという報告は既に存在するが、いずれの報告においても物質の吸収ピークエネルギーや吸収帯の形が変化してしまう [11, 21]。これに対して Lemke 色素を用いる場合、これらをほとんど変化させることなく真空 Rabi 分裂を大きく変化させることができる。この特徴は有機物を用いた共振器ポラリトンに関する研究を行う上で大きなアドヴァンテージになると考えられる。また、超強結合状態の特徴である高エネルギー側に偏った非対称な真空 Rabi 分裂も観測され、その非対称性は真空 Rabi 分裂エネルギーの増加に伴って大きくなった。これは第 2 章で示した超強結合の性質と合致しており、Lemke 色素を含む金属鏡微小共振器においては超強結合状態の特徴が色濃く表れているといえる。

さらに、作製した微小共振器の中で最も大きな真空 Rabi 分裂が観測されたものを試料として超高速分光を行った。まず、時間分解蛍光強度を測定したところ、裸の Lemke/PMMA 薄膜よりも速い緩和が観測された。測定された蛍光寿命は数 100 ps から数 ns 程度であった。次にポラリトン下枝に共鳴する光を光源として pump-probe 過渡透過分光を行ったところ、吸収飽和を観測した。この吸収飽和の緩和寿命は蛍光寿命よりも 1–2 桁程度速い数 ps 程度であった。この現象の原因は完全には解明できていないが、ポラリトン下枝内部の振動準位間で無輻射遷移が起り、probe 光と共鳴しない準位から基底状態に緩和する際に蛍光が放射されるためではないかと考えている。さらに、ポラリトン分枝間の遷移を観測するために、ポラリトン下枝に共鳴した光で励起し、真空 Rabi 分裂エネルギーに対応する光子エネルギーを持つ光で probe する dual-color pump-probe 分光を行った。この結果、超強結合微小共振器においては裸の Lemke/PMMA 薄膜では観測されなかった光誘導吸収を観測した。この光誘導吸収の緩和寿命はポラリトン下枝の

緩和寿命と同程度であった。現在のところ、観測した光誘導吸収がポラリトン分枝間の遷移であると断定はできないが、超強結合状態において形成された新たな準位に対する遷移を観測したことは非常に興味深い。

真空 Rabi 分裂エネルギーは共振器内部の物質の種類や濃度などにより変化させることができることから、ポラリトン分枝間遷移における遷移エネルギーも任意に変化させることができる。従って、本研究で観測された現象がポラリトン分枝間遷移であるならば、動作周波数を任意に設計できる光源やスイッチング素子に利用できる可能性がある。

参考文献

- [1] Motoaki Bamba, Kunihiro Inomata, and Yasunobu Nakamura. Superradiant Phase Transition in a Superconducting Circuit in Thermal Equilibrium. *Physical Review Letters*, Vol. 117, p. 173601, 2016.
- [2] Clive Emary and Tobias Brandes. Chaos and the quantum phase transition in the Dicke model. *Physical Review E*, Vol. 67, p. 066203, 2003.
- [3] Adrian Auer and Guido Burkard. Entangled photons from the polariton vacuum in a switchable optical cavity. *Physical Review B*, Vol. 85, p. 235140, 2012.
- [4] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the Coupled Exciton-Photon Mode Splitting in a Semiconductor Quantum Microcavity. *Physical Review Letters*, Vol. 69, pp. 3314–3317, 1992.
- [5] A. Boca, R. Miller, K. M. Birnbaum, A. D. Boozer, J. McKeever, and H. J. Kimble. Observation of the Vacuum Rabi Spectrum for One Trapped Atom. *Physical Review Letters*, Vol. 93, p. 233603, 2004.
- [6] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, and D. M. Whittaker. Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature*, Vol. 395, pp. 53–55, 1998.
- [7] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M. S. Skolnick, and S. Walker. Room Temperature Polariton Emission from Strongly Coupled Organic Semiconductor Microcavities. *Physical Review Letters*, Vol. 82, pp. 3316–3319, 1999.
- [8] Goro Oohata, Takashi Nishioka, Daegwi Kim, Hajime Ishihara, and Masaaki Nakayama. Giant Rabi splitting in a bulk CuCl microcavity. *Physical Review B*, Vol. 78, p. 233304, Dec 2008.
- [9] S. Kéna-Cohen, S. A. Maier, and D. D. C. Bradley. Ultrastrongly Coupled Exciton-Polaritons in Metal-Clad Organic Semiconductor Microcavities. *Advanced Optical Materials*, Vol. 1, pp. 827–833, 2013.
- [10] M. Held, A. Graf, Y. Zakharko, P. Chao, L. Tropic, M. C. Gather, and J. Zaumseil. Ultrastrong Coupling of Electrically Pumped Near-Infrared Exciton-Polaritons in High Mobility Polymers. *Advanced Optical Materials*, Vol. 6, p. 1700962, 2018.
- [11] Salvatore Gambino, Marco Mazzeo, Armando Genco, Omar Di Stefano, Salvatore Savasta, Salvatore Patanè, Dario Ballarini, Federica Mangione, Giovanni Lerario, Daniele Sanvitto, and Giuseppe Gigli. Exploring Light-Matter Interac-

- tion Phenomena under Ultrastrong Coupling Regime. *ACS Photonics*, Vol. 1, pp. 1042–1048, 2014.
- [12] J. Casanova, G. Romero, I. Lizuain, J. J. García-Ripoll, and E. Solano. Deep Strong Coupling Regime of the Jaynes-Cummings Model. *Physical Review Letters*, Vol. 105, p. 263603, 2010.
- [13] C. Ciuti, G. Bastard, and I. Carusotto. Quantum vacuum properties of the intersubband cavity polariton field. *Physical Review B*, Vol. 72, p. 115303, 2005.
- [14] Y. Todorov, A. M. Andrews, R. Colombelli, S. De Liberato, C. Ciuti, P. Klang, G. Strasser, and C. Sirtori. Ultrastrong Light-Matter Coupling Regime with Polariton Dots. *Physical Review Letters*, Vol. 105, p. 196402, 2010.
- [15] Simone De Liberato. Light-Matter Decoupling in the Deep Strong Coupling Regime: The Breakdown of the Purcell Effect. *Physical Review Letters*, Vol. 112, p. 016401, 2014.
- [16] Fumiki Yoshihara, Tomoko Fuse, Sahel Ashhab, Kosuke Kakuyanagi, Shiro Saito, and Kouichi Semba. Superconducting qubit-oscillator circuit beyond the ultrastrong-coupling regime. *Nature Physics*, Vol. 13, pp. 44–47, 2017.
- [17] T. Niemczyk, T. Deppe, H. Huebl, E. P. Menzel, F. Hocke, M. J. Schwarz, J. J. Garcia-Ripoll, D. Zueco, T. Hümmer, E. Solano, A. Marx, and R. Gross. Circuit quantum electrodynamics in the ultrastrong-coupling regime. *Nature Physics*, Vol. 6, pp. 772—776, 2010.
- [18] A. Baust, E. Hoffmann, M. Haeberlein, M. J. Schwarz, P. Eder, J. Goetz, F. Wulschner, E. Xie, L. Zhong, F. Quijandría, D. Zueco, J.-J. García Ripoll, L. García-Álvarez, G. Romero, E. Solano, K. G. Fedorov, E. P. Menzel, F. Deppe, A. Marx, and R. Gross. Ultrastrong coupling in two-resonator circuit QED. *Physical Review B*, Vol. 93, p. 214501, 2016.
- [19] Andreas Bayer, Marcel Pozimski, Simon Schambeck, Dieter Schuh, Rupert Huber, Dominique Bougeard, and Christoph Lange. Terahertz Light-Matter Interaction beyond Unity Coupling Strength. *Nano Letters*, Vol. 17, pp. 6340–6344, 2017.
- [20] Markus Geiser, Fabrizio Castellano, Giacomo Scalari, Mattias Beck, Laurent Nevou, and Jérôme Faist. Ultrastrong Coupling Regime and Plasmon Polaritons in Parabolic Semiconductor Quantum Wells. *Physical Review Letters*, Vol. 108, p. 106402, 2012.
- [21] T. Schwartz, J. A. Hutchison, C. Genet, and T. W. Ebbesen. Reversible Switching of Ultrastrong Light-Molecule Coupling. *Physical Review Letters*, Vol. 106, p.

- 196405, 2011.
- [22] S. Balci. Ultrastrong plasmon-exciton coupling in metal nanoprisms with J-aggregates. *Optics Letters*, Vol. 38, pp. 4498–4501, 2013.
- [23] Bin Liu, Prabin Rai, John Grezma, Robert J. Twieg, and Kenneth D. Singer. Coupling of exciton-polaritons in low $-Q$ coupled microcavities beyond the rotating wave approximation. *Physical Review B*, Vol. 92, p. 155301, 2015.
- [24] F. Barachati, J. Simon, Y. A. Getmanenko, S. Barlow, S. R. Marder, and S. Kéna-Cohen. Tunable Third-Harmonic Generation from Polaritons in the Ultrastrong Coupling Regime. *ACS Photonics*, Vol. 5, pp. 119–125, 2018.
- [25] Francesco Todisco, Milena De Giorgi, Marco Esposito, Luisa De Marco, Alessandra Zizzari, Monica Bianco, Lorenzo Dominici, Dario Bellarini, Valentina Arima, Giuseppe Gigli, and Daniele Sanvitto. Ultrastrong Plasmon-Exciton Coupling by Dynamic Molecular Aggregation. *ACS Photonics*, Vol. 5, pp. 143–150, 2018.
- [26] E. Eizner, J. Brodeur, F. Barachati, A. Sridharan, and S. Kéna-Cohen. Organic Photodiodes with an Extended Responsivity Using Ultrastrong Light-Matter Coupling. *ACS Photonics*, Vol. 5, pp. 2921–2927, 2018.
- [27] H.-Y. Wang, H. Wang, Q.-D. Chen, H.-L. Xu, H.-B. Sun, F. Huang, W. Raja, A. Toma, and R. P. Zaccaria. Hybrid-State Dynamics of Dye Molecules and Surface Plasmon Polaritons under Ultrastrong Coupling Regime. *Laser & Photonics Reviews*, Vol. 12, p. 1700176, 2018.
- [28] Jino George, Shaojun Wang, Thibault Chervy, Antoine Canaguier-Durand, Gael Schaeffer, Jean-Marie Lehn, James A. Hutchison, Cyriaque Genet, and Thomas W. Ebbesen. Ultra-strong coupling of molecular materials: spectroscopy and dynamics. *Faraday Discussion*, Vol. 178, pp. 281–294, 2015.
- [29] James A. Hutchison, Tal Schwartz, Cyriaque Genet, Eloïse Devaux, and Thomas W. Ebbesen. Modifying Chemical Landscapes by Coupling to Vacuum Fields. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 51, pp. 1592–1596, 2012.
- [30] R. Harel, I. Brener, L.N. Pfeiffer, K.W. West, J.M. Vandenberg, S.G. Chu, and J.D. Wynn. Coherent Terahertz Radiation from Cavity Polaritons in GaAs/AlGaAs Microcavities. *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 178, pp. 365–372, 2000.
- [31] Y. Hokomoto, Y. Kadoya, and M. Yamanishi. THz electromagnetic wave radiation from coherent oscillation of exciton population in high-Q semiconductor microcavities. *Applied Physics Letters*, Vol. 74, pp. 3839–3841, 1999.
- [32] Makoto Suzuki, Kouichi Nishiyama, Nobutaka Kani, Xinpeng Yu, Keiji Uzumi,

- Masahiro Funahashi, Fusao Shimokawa, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Observation of ultrastrong-coupling regime in the Fabry–Pérot microcavities made of metal mirrors containing Lemke dye. *Applied Physics Letters*, Vol. 114, p. 191108, 2019.
- [33] Makoto Suzuki, Kouichi Nishiyama, Nobutaka Kani, Masahiro Funahashi, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Dual-colour pump-probe spectroscopy for the ultrastrongly coupled microcavity containing organic dye molecules to observe the transition between polariton branches. Submitted to *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019.
- [34] Ralf Lemke. Solvatochromie von 80 m μ in verschiedenen Alkoholen bei Arylidenisophoron-Abkömmlingen. *Chemische Berichte*, Vol. 103, pp. 1894–1899, 1970.
- [35] Ralf Lemke. Knoevenagel-Kondensationen in Dimethylformamid. *Synthesis*, pp. 359–361, 1974.
- [36] Kenneth D. Singer, Mark G. Kuzyk, and John E. Sohn. Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties. *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 4, pp. 968–976, 1987.
- [37] K. D. Singer, J. E. Sohn, and S. J. Lalama. Second harmonic generation in poled polymer films. *Applied Physics Letters*, Vol. 49, pp. 248–250, 1986.
- [38] Alexander M. Sinyukov and L. Michael Hayden. Generation and detection of terahertz radiation with multilayered electro-optic polymer films. *Optics Letters*, Vol. 27, pp. 55–57, 2002.
- [39] Alexander M. Sinyukov and L. Michael Hayden. Efficient Electrooptic Polymers for THz Applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, pp. 8515–8522, 2004.
- [40] Xuemei Zheng, Colin V. McLaughlin, P. Cunningham, and L. Hayden. Organic Broadband Terahertz Sources and Sensors. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, Vol. 2, pp. 1–19, 2007.
- [41] 松浦和則, 角五彰, 岸村顕広, 佐伯昭紀, 竹岡敬和, 内藤昌信, 中西尚志, 舟橋正浩, 矢貝史樹. 有機機能材料—基礎から応用まで, pp. 46–50. 講談社, 2014 年.
- [42] Kevin M. McPeak, Sriharsha V. Jayanti and Stephan J. P. Kress, Stefan Meyer, Stelio Iotti, Aurelio Rossinelli, and David J. Norris. Plasmonic Films Can Easily Be Better: Rules and Recipes. *ACS Photonics*, Vol. 2, pp. 326–333, 2015.
- [43] Optical constants of Al (Aluminium) McPeak et al. 2015: n, k 0.15–1.7 μm ,

- Refractive Index. INFO. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=A1&page=McPeak/> (accessed on January 4, 2019).
- [44] R. Houdré, R. P. Stanley, and M. Ilegems. Vacuum-field Rabi splitting in the presence of inhomogeneous broadening: Resolution of a homogeneous linewidth in an inhomogeneously broadened system. *Physical Review A*, Vol. 53, pp. 2711–2715, 1996.
- [45] Makoto Suzuki, Tomohiro Sakata, Ryouya Takenobu, Shinobu Uemura, Hayato Miyagawa, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Dye concentration dependence of spectral triplet in one-dimensional photonic crystal with cyanine dye J-aggregate in strong coupling regime. *Applied Physics Letters*, Vol. 111, p. 163302, 2017.
- [46] M. Nakayama, Y. Kanatanai, T. Kawase, and D. Kim. Exciton polaritons in a CuBr microcavity with HfO₂/SiO₂ distributed Bragg reflectors. *Physical Review B*, Vol. 85, p. 205320, 2012.
- [47] Y. Tsuchimoto, H. Nagai, M. Amano, K. Bando, and H. Kondo. Cavity polaritons in an organic single-crystalline rubrene microcavity. *Applied Physics Letters*, Vol. 104, p. 233307, 2014.
- [48] S. Kéna-Cohen and S. R. Forrest. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity. *Nature Photonics*, Vol. 4, pp. 371–375, 2010.
- [49] H. Mizuno, N. Tanijiri, Y. Kawanishi, A. Ishizumi, H. Yanagi, and I. Hiromitsu. Fabrication and characterization of silver mirror planar microcavity with dye J-aggregates. *Material Letters*, Vol. 168, pp. 210 – 213, 2016.
- [50] P. A. Hobson, W. L. Barnes, D. G. Lidzey, G. A. Gehring, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, and S. Walker. Strong exciton-photon coupling in a low-Q all-metal mirror microcavity . *Applied Physics Letters*, Vol. 81, pp. 3519 – 3512, 2002.
- [51] Masaru Oda, Kazuyuki Hirata, Tokiko Inoue, Yuki Obara, Tomoko Fujimura, and Toshiro Tani. Strong exciton-photon coupling and its polarization dependence in a metal-mirror microcavity with oriented PIC J-aggregates. *physica status solidi c*, Vol. 6, pp. 288–291, 2009.
- [52] Shinji Hayashi, Yuta Ishigaki, and Minoru Fujii. Plasmonic effects on strong exciton-photon coupling in metal-insulator-metal microcavities. *Physical Review B*, Vol. 86, p. 045408, 2012.
- [53] J. J. Hopfield and D. G. Thomas. Theoretical and Experimental Effects of Spatial Dispersion on the Optical Properties of Crystals. *Physical Review*, Vol. 132, pp.

563–572, 1963.

第 7 章

結論

本研究の目的は有機材料を利用した巨大真空 Rabi 分裂を伴う超強結合状態の観測、およびポラリトン分枝間遷移の観測であった。このために pseudoisocyanine (PIC: 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine) J 会合体, perylene 系液晶性有機半導体, および (3-(2-(4-(N,N-diethylamino)-phenyl)ethenyl)-5,5-dimethyl-1,2-cyclohexenylydene)-propanedinitrile (通称: Lemke) 色素という 3 種類の有機物を含む微小共振器を作製し, その光学特性を調べた。

最初に共振器ポラリトンの観測によく使用される PIC J 会合体を用いた研究を行った [1]。J 会合体は分子が 1 次元鎖状に配列した構造で, 分子間相互作用による振動子強度の増大が期待される。試料として PIC 色素を分散させた gelatin (PIC/gelatin) 薄膜を共振層に挿入した 1 次元フォトニック結晶 (1DPC) 微小共振器を用いた。このとき PIC 色素と gelatin の重量比を変化させた複数の試料を作製し, 光学特性の色素濃度依存性を調べた。この実験により, PIC 濃度が低い場合, 共振器ポラリトンの真空 Rabi 分裂エネルギーは有機色素濃度の $1/2$ 乗に比例することがわかった。これに対し, PIC の濃度が高くなると真空 Rabi 分裂エネルギーは飽和した。これらの現象を説明するために裸の薄膜に対する吸収スペクトルおよび表面微細構造の測定を行った。吸収スペクトル測定の結果, PIC 分子は gelatin 中で J 会合体を形成しており, その吸収ピークの面積—すなわち, 会合体数と振動子強度の積—は色素濃度に比例して増加することが分かった。さらに表面微細構造測定の結果, gelatin に対する PIC の重量比が低い場合, J 会合体の密度は単調に増加することが明らかになった。また, gelatin に対する PIC の重量比が大きい場合には, PIC J 会合体が束になった fibril 構造が形成されることがわかった。これらの結果から低濃度領域において色素濃度の $1/2$ 乗と真空 Rabi 分裂エネルギーが比例した理由は, 主に色素濃度の増加に伴い会合体数が増加したことであると考えられる。さらに高濃度領域において真空 Rabi 分裂が飽和した原因は, fibril 構造が形成されるほど会合体密度が高くなったことで, 会合体間のエネルギー移動が起これ, 共振モードと会合

体間のコヒーレントなエネルギー交換が妨げられたからだと考えられる。従って、PIC分子のように分子間相互作用の大きな分子を用いた場合、振動子同士の距離が近づき、コヒーレントなエネルギー交換が阻害されることで、真空 Rabi 分裂が飽和する場合があることがわかった。なお、PIC J 会合体を用いて観測された真空 Rabi 分裂は最大で 70 meV 程度であった。さらに会合体の吸収バンドに対して共鳴した光で単色 pump-probe 分光を行い、共振器ポラリトンにおける非線形光学特性の色素濃度依存性についても調べた。結果として、会合体の微細構造が変化したにも拘わらず、扱ったすべての濃度領域で Spectral triplet 状態を観測した。

次に、prerylene 系液晶性有機半導体を用いた系に関して実験を行った [2]。実験に用いた perylene 系液晶性有機半導体分子は室温で rectangular columnar 相を形成し、自発的に分子が配向・配列する。このように分子が配向・配列した状態は会合体と類似しており、分枝間相互作用による振動子強度の増大が期待されるのではないかと考えた。まず、peryene 系液晶性有機半導体分子を friction transfer 法を用いて配向させた。作製した試料における分子の配向状態を調べるために吸収スペクトルの偏光依存性を調べたところ、偏光度は 0.7 程度となり、分子は比較的精度よく配向していることが分かった。この friction transfer 法を用いて分子配向を制御した薄膜を 1DPC 微小共振器の共振層に挿入し、真空 Rabi 分裂エネルギーの偏光依存性を調べた。この実験では光の偏光方向を変えることで真空 Rabi 分裂エネルギーの大きさを大きく変化させることに成功した。真空 Rabi 分裂エネルギーの最大値と最小値は、それぞれ 63.8 meV, 33.1 meV であり、その比は 1:1.93 であった。これは各偏光において裸の薄膜で観測された吸光度から予想される値と概ね一致した。さらに、モード体積の減少に伴う真空 Rabi 分裂の増大を意図して、より反射率の高いミラーを利用しつつ、融液浸透法を用いて 1DPC 微小共振器を作製した。この試料において観測された真空 Rabi 分裂エネルギーには偏光依存性はなかったものの、その大きさは friction transfer 法によって作製した微小共振器よりも大きい 187 meV であった。これは意図した通りに微小共振器のモード体積が減少したためであると考えられる。

さらに Lemke 色素を挿入した金属微小共振器を作製し、その光学特性を調べた [3]。Lemke 色素を分散させた polymethyl methacrylate (PMMA) 薄膜 (Lemke/PMMA) を作製し、その吸収係数スペクトルを PIC J 会合体の吸収係数スペクトルと比較した所、前者の吸収ピーク面積は後者の 8.3 倍であった。真空 Rabi 分裂エネルギーは吸収ピーク面積の $1/2$ 乗に比例することを考慮すると、Lemke 色素は PIC J 会合体よりも $\sqrt{8.3} = 2.9$ 倍程度大きな真空 Rabi 分裂を実現できるポテンシャルを持つことになる。このような大きな真空 Rabi 分裂エネルギーを観測しようとする場合、1DPC におけるフォトリックバンドギャップ—すなわちストップバンド—よりも真空 Rabi 分裂エネルギーが大きくなり、その観測が困難になる可能性がある。ところで金属製の Fabry-Pérot

微小共振器は 1DPC とは異なりフォトニックバンドが存在せず，ストップバンドが広い．加えて，金属 Fabry-Pérot 微小共振器は 1DPC と異なり Bragg 反射を利用しないため，1DPC と比較してよりも小さなモード体積を実現できる利点もある．そこで本研究では金属 Fabry-Pérot 微小共振器を試料として用いた．まず，Lemke/PMMA 薄膜を金属微小共振器に挿入した試料を作製し，線形透過スペクトルの光入射角度依存性を測定した．測定結果から共振ピークエネルギーの入射角度依存性を算出した後，実験値を full Hopfield Hamiltonian を用いた理論計算と比較した所，両者はよく一致した．真空 Rabi 分裂エネルギー，および真空 Rabi 分裂エネルギーと励起子遷移エネルギーの比率はそれぞれ 1.028 eV, 0.42 に達し，超強結合状態を観測することができた．さらに，PIC の場合と同様に真空 Rabi 分裂エネルギーの色素濃度依存性を測定した所，PIC の場合とは異なり，真空 Rabi 分裂エネルギーは高色素濃度領域でも飽和せず，全領域で共振層の吸収係数の大きさの $1/2$ 乗に比例して増加した．これは Lemke 色素が単分散に近い状態となっているため，分子間のエネルギー移動の真空 Rabi 分裂エネルギーへの影響が小さかったためと考えられる．このことは裸の Lemke/PMMA 薄膜，および Lemke 色素溶液に対する吸収分光を行い，両者の吸収スペクトルに大きな差異がなかったことから裏付けられる．また，超強結合状態の特徴である高エネルギー側に偏った非対称な真空 Rabi 分裂も観測され，その非対称性は真空 Rabi 分裂エネルギーの増加に伴って大きくなった．

最後に作製した Lemke 色素を含む金属微小共振器の大きな真空 Rabi 分裂エネルギーを利用して，ポラリトン分枝間の遷移を観測することを目指した [4]．このためにポラリトン下枝に共鳴した光で励起し，真空 Rabi 分裂エネルギーに対応する光子エネルギーを持つ光で probe する dual-color pump-probe 分光を行った．すなわち pump パルスによりポラリトン下枝を励起した後に probe パルスを入射させてポラリトン上枝への遷移を引き起こそうと試みた．この実験においてポラリトン分枝間の遷移が起これば probe 光の強度が低下する光誘導吸収が観測されるはずである．上述の実験を 1.028 eV の真空 Rabi 分裂を持つ微小共振器に対して行ったところ，数 100 fs から数 ps 程度の緩和寿命を持つ光誘導吸収が観測された．さらにこの現象がポラリトン分枝間遷移に由来するものであることを確かめるために裸の Lemke/PMMA 薄膜に対し同様の実験を行ったが，光誘導吸収は観測されなかった．このことは微小共振器において観測された光誘導吸収がポラリトン上枝のように超強結合状態下で形成された新たな準位の関わる遷移により引き起こされたことを示している．また，ポラリトン分枝間遷移により光誘導吸収が生じたと仮定すると，その緩和時間は概ねポラリトン下枝の寿命と同程度となると予想される．そこで微小共振器に対してポラリトン下枝に共鳴する超短パルス光を用いて単色 pump-probe 分光を行ったところ，2 色 pump-probe 分光において観測された光誘導吸収と同程度の緩和寿命を持つ吸収飽和が観測された．これらの結果から，本研究で観測された光誘導吸

収がポラリトン分枝間の遷移により生じたと断言することはできないものの分枝間遷移が起こった可能性は高いと判断できる。

以上のように、本論文では Lemke 色素を含む金属製 Fabry-Pérot 微小共振器において超強結合状態を実現した。同時に有機物を用いて超強結合状態に関する研究を行う際に上述の系が大きなアドバンテージを持つことを示した。この過程で PIC J 会合体, perylene 系液晶性有機半導体などの有機物を用いて強結合状態を観測し、その光学特性を調べた。さらに、2色 pump-probe 分光法を行い、ポラリトンの分枝間の遷移に由来する可能性がある光誘導吸収を観測した。真空 Rabi 分裂エネルギーは共振器内部の物質の種類や濃度などにより変化させることができることから、ポラリトン分枝間遷移における遷移エネルギーも任意に変化させることができる。従って、本研究で観測された現象がポラリトン分枝間遷移であるならば、動作周波数を任意に設計できる光源やスイッチング素子に利用できる可能性がある。

参考文献

- [1] Makoto Suzuki, Tomohiro Sakata, Ryouya Takenobu, Shinobu Uemura, Hayato Miyagawa, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Dye concentration dependence of spectral triplet in one-dimensional photonic crystal with cyanine dye J-aggregate in strong coupling regime. *Applied Physics Letters*, Vol. 111, p. 163302, 2017.
- [2] T. Sakata, M. Suzuki, T. Yamamoto, S. Nakanishi, M. Funahashi, and N. Tsurumachi. Observations of cavity polaritons in one-dimensional photonic crystals containing a liquid-crystalline semiconductor based on perylene bisimide units. *Physical Review E*, Vol. 96, p. 042704, 2017.
- [3] Makoto Suzuki, Kouichi Nishiyama, Nobutaka Kani, Xinpeng Yu, Keiji Uzumi, Masahiro Funahashi, Fusao Shimokawa, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Observation of ultrastrong-coupling regime in the Fabry–Pérot microcavities made of metal mirrors containing Lemke dye. *Applied Physics Letters*, Vol. 114, p. 191108, 2019.
- [4] Makoto Suzuki, Kouichi Nishiyama, Nobutaka Kani, Masahiro Funahashi, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi. Dual-colour pump-probe spectroscopy for the ultrastrongly coupled microcavity containing organic dye molecules to observe the transition between polariton branches. Submitted to *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019.

付録 A

古典論におけるポラリトンと Hopfield Hamiltonian の導出

A.1 古典論によるポラリトン

第 2 章では強結合および超強結合状態を孤立した荷電粒子と電磁場の相互作用として考察した。一方で，固体結晶における励起子ポラリトンを量子論的に考える際には物質を分極波として考え，励起子のような Bose 粒子を生成する場と捉えるのが一般的である [1]。本節ではこのような量子論的取り扱いの出発点となる古典論による励起子ポラリトンの分散関係の導出を行う [2,3]。その後，次節では物質を Bose 場と捉えた際の Hopfield Hamiltonian の導出について説明する [1,2]。

誘電体中における分極について考える [2,3]。式 (3.53) および式 (3.61) より，Lorentz モデルにおける誘電体の誘電率は以下のように書ける。

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon_0 - \frac{Nfe^2}{m} \frac{1}{\omega^2 - \omega_T^2} \quad (\text{A.1})$$

ここで，分極の減衰はない，すなわち $\tau^{-1} = 0$ であると仮定した。また，遷移周波数 ω_0 は横波励起子の遷移周波数 ω_T で置き換えた。さらに異なる遷移周波数を持った他の誘起分極による背景誘電率 ϵ_b を式 (A.1) に繰りこむと，

$$\epsilon = \epsilon_b - \frac{Nfe^2}{m} \frac{1}{\omega^2 - \omega_T^2} \quad (\text{A.2})$$

となる。式 (A.2) に $\omega = 0$ を代入し，静的極限における誘電率 ϵ_s を求めると，

$$\epsilon_s = \epsilon_b + \frac{Nfe^2}{m} \frac{1}{\omega_T^2} \quad (\text{A.3})$$

となる．一方で，今考えている遷移に対する電気感受率を χ とすると，線形領域における分極密度 \mathbf{P} と電場 \mathbf{E} の関係は，

$$\mathbf{P} \approx \chi \mathbf{E} \quad (\text{A.4})$$

と近似できる．従って，(3.51) より，電束密度 \mathbf{D} と電場 \mathbf{E} および分極密度 \mathbf{P} の間の関係は，

$$\mathbf{D} = \epsilon_s \mathbf{E} = \epsilon_b \mathbf{E} + \epsilon_0 \mathbf{P} \approx \epsilon_b \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (\text{A.5})$$

と書ける [2,3].

式 (A.5) より， $\epsilon_s \mathbf{E} \approx \epsilon_b \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ および式 (A.3) を比較して分極率 χ を求めると，

$$\chi = \frac{Nfe^2}{m\omega_T^2 \epsilon_0} \quad (\text{A.6})$$

となる．分極密度が式 (3.48) により表されることに留意して，式 (3.58) の両辺に $N\sqrt{f}e$ を掛け，式 (3.58) を分極密度 \mathbf{P} を用いて表すと，

$$m\ddot{\mathbf{P}} + \frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{P}} + m\omega_T^2 \mathbf{P} = Nfe^2 \mathbf{E} \quad (\text{A.7})$$

と書ける． $\tau^{-1} = 0$ を代入した上で，両辺を m で除し，式 (A.6) を用いると，

$$\ddot{\mathbf{P}} + \omega_T^2 \mathbf{P} = \omega_T^2 \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (\text{A.8})$$

を得る．ここで電場 \mathbf{E} および分極密度 \mathbf{P} を以下のように定義する．

$$\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (\text{A.9})$$

$$\mathbf{P}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{P}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (\text{A.10})$$

これを式 (A.8) に代入し計算すると，

$$\epsilon_0 \chi \omega_T^2 \mathbf{E} + (\omega_T^2 - \omega^2) \mathbf{P} = 0 \quad (\text{A.11})$$

となる [2,3].

一方で，電磁場の電場成分 \mathbf{E} は Maxwell 方程式：

$$\nabla^2 \mathbf{E}(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D}(t, \mathbf{r}) \quad (\text{A.12})$$

に従う．ここで式 (A.9) および $\mathbf{D}(t, \mathbf{r}) = \epsilon \mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ を式 (A.12) に代入し整理すると，

$$\left(\frac{ck}{\omega}\right)^2 = \epsilon_r \quad (\text{A.13})$$

となる．ただし， $|\mathbf{k}| = k$ とした．式 (A.13) を変形すると，

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} k \simeq nk \quad (\text{A.14})$$

となり，この式は光の従うべき分散関係であることがわかる [2,3].

式 (A.5) より， $\mathbf{D} = \epsilon_b \mathbf{E} + \epsilon_0 \mathbf{P}$ を式 (A.12) に代入すると，

$$\epsilon_b \ddot{\mathbf{E}} - \epsilon_0 c^2 \nabla^2 \mathbf{E} + \ddot{\mathbf{P}} = 0 \quad (\text{A.15})$$

を得る．ここに式 (A.9) および $\mathbf{D}(t, \mathbf{r}) = \epsilon \mathbf{E}(t, \mathbf{r})$ を代入して整理すると，

$$\mathbf{E} (\epsilon_0 c^2 k^2 - \epsilon_b \omega^2) - \omega^2 \mathbf{P} = 0 \quad (\text{A.16})$$

ポラリトンは式 (A.11) および式 (A.16) の両方を満たさなければならない．従って，

$$\begin{bmatrix} -\epsilon_0 \chi \omega_T & \omega_T^2 - \omega^2 \\ \omega_T c^2 k^2 - \epsilon_b \omega^2 & -\omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{P} \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{A.17})$$

を満たすような条件を求めればよい．すなわち，左辺の行列式が 0 となるような条件を求めればよく，これを計算すると，

$$\begin{aligned} \left(\frac{ck}{\omega} \right)^2 &= \frac{\epsilon_b}{\epsilon_0} + \frac{\chi \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \\ &= \epsilon_{br} + \frac{(\epsilon_{sr} - \epsilon_{br}) \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \\ &= \epsilon_{br} + \frac{\epsilon_{br} (\omega_L^2 - \omega_T^2)}{\omega_T^2 - \omega^2} \\ &= \epsilon_{br} \frac{(\omega_L^2 - \omega^2)}{\omega_T^2 - \omega^2} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

となる．ここで Lyddane-Sachs-Teller の関係式 [2,4] :

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon_{sr}}{\epsilon_{br}} \quad (\text{A.19})$$

を利用した．なお， ϵ_{sr} は静的極限における比誘電率， ϵ_{br} は背景比誘電率， ω_L は縦波励起子の遷移周波数である．式 (A.18) を ω について解くとポラリトンの分散関係を求めることができる．すなわち，

$$\omega^2 = \frac{1}{2\epsilon_{br}} \left[(\epsilon_{br} \omega_L^2 + c^2 k^2) \pm \sqrt{(\epsilon_{br} \omega_L^2 + c^2 k^2)^2 - 4\epsilon_{br} \omega_T^2 c^2 k^2} \right] \quad (\text{A.20})$$

となる [2,3]. $\omega \geq 0$ の場合のみを考えると 1 つの k に対して 2 つの ω が存在することがわかる．これらはポラリトン分枝に対応し，分散関係は反交差を呈する [2,3].

A.2 Hopfield Hamiltonian の導出

電磁波と分極波の相互作用を量子論的に取り扱うためには、まずその Lagrangian 密度 \mathcal{L} を求める。Lagrangian 密度 \mathcal{L} とは単位体積に対する Lagrangian である。まず、電磁波の Lagrangian 密度 $\mathcal{L}_{\text{field}}$ を求める。電磁波の電場成分のエネルギーから磁場成分のエネルギーを引いたものが電磁場の Lagrangian 密度 $\mathcal{L}_{\text{field}}$ となる。すなわち、

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{\text{field}} &= \frac{1}{2} (\epsilon_0 \boldsymbol{\mathcal{E}}^2 - \mu_0 \mathcal{H}^2) \\ &= \frac{\epsilon_0}{2} \dot{\boldsymbol{A}}^2 - \frac{1}{2\mu_0} (\nabla \times \boldsymbol{A})^2\end{aligned}\quad (\text{A.21})$$

と求められる [2]。ここで、

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\dot{\boldsymbol{A}}, \quad (\text{A.22})$$

$$\boldsymbol{\mathcal{B}} = \nabla \times \boldsymbol{A}, \quad (\text{A.23})$$

および、

$$\boldsymbol{\mathcal{B}} = \mu_0 \mathcal{H} \quad (\text{A.24})$$

を用いた。

一方、分極密度 \boldsymbol{P} の Lagrangian 密度 $\mathcal{L}_{\text{polarization}}$ は、

$$\mathcal{L}_{\text{polarization}} = \frac{1}{2\epsilon_0\chi\omega_{\text{T}}^2} \dot{\boldsymbol{P}}^2 - \frac{1}{2\epsilon_0\chi} \boldsymbol{P}^2 + \dot{\boldsymbol{P}} \cdot \boldsymbol{A} \quad (\text{A.25})$$

となる [1,2]。この式は調和振動子の Lagrangian と類似している。1次元調和振動子に対する Newton の運動方程式は、

$$m\ddot{x} + m\omega_{\text{e}}^2 x = 0 \quad (\text{A.26})$$

と書ける。左辺第2項が復元力に対応している。この系に対する Lagrangian は式 (2.21) により得られる。一方、分極密度 \boldsymbol{P} に対する運動方程式は、式 (A.8) より、

$$\frac{1}{\omega_{\text{T}}^2 \epsilon_0 \chi} \ddot{\boldsymbol{P}} - \frac{1}{\epsilon_0 \chi} \boldsymbol{P} = 0 \quad (\text{A.27})$$

となり、左辺第2項が復元力に対応している。式 (2.21)、式 (A.26)、および式 (A.27) を対応付けて考えると、式 (A.25) 左辺第1項および第2項は容易に求まる。式 (A.25) 左辺第3項は電磁場と分極の相互作用に由来したポテンシャルエネルギーに対応する。すなわち、式 (3.48) より、分極密度が実効的な電荷量密度 $N\sqrt{f}e$ と位置ベクトル \boldsymbol{r} の積であることを考えれば、式 (A.25) 左辺第3項は式 (2.12) 右辺第2項に対応することがわかる。

式 (A.21) および式 (A.21) より, 求める Lagrangian 密度 \mathcal{L} は以下のようなになる [2].

$$\mathcal{L} = \frac{\epsilon_0}{2} \dot{\mathbf{A}}^2 - \frac{1}{2\mu_0} (\nabla \times \mathbf{A})^2 + \frac{1}{2\epsilon_0\chi\omega_{\text{T}}^2} \dot{\mathbf{P}}^2 - \frac{1}{2\epsilon_0\chi} + \dot{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{A} \quad (\text{A.28})$$

この Lagrangian 密度 \mathcal{L} から Hamiltonian 密度 \mathcal{H} を求める. このためには式 (2.6) における Lagrangian: L および Hamiltonian: H をそれぞれ Lagrangian 密度 \mathcal{L} , Hamiltonian 密度 \mathcal{H} に置き換えて用いればよい. 正準座標系として \mathbf{A} および \mathbf{P} を採用すると [2], \mathbf{A} に共役な運動量ベクトル \mathbf{p}_A は, 式 (2.7) より,

$$\mathbf{p}_A \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{A}}} = \epsilon_0 \dot{\mathbf{A}} \quad (\text{A.29})$$

と求められる. 同様に, \mathbf{P} に共役な運動量ベクトル \mathbf{p}_P は,

$$\mathbf{p}_P \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{P}}} = \frac{1}{\epsilon_0\omega_{\text{T}}^2} \dot{\mathbf{P}} + \mathbf{A} \quad (\text{A.30})$$

となる. 従って, 式 (2.6) より, 求める Hamiltonian 密度 \mathcal{H} は,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathbf{p}_A \cdot \dot{\mathbf{A}} + \mathbf{p}_P \cdot \dot{\mathbf{P}} - \mathcal{L} \\ &= \frac{1}{2\epsilon_0} \mathbf{p}_A^2 + \frac{1}{2\mu_0} (\nabla \times \mathbf{A})^2 + \frac{\epsilon_0\chi\omega_{\text{T}}^2}{2} \mathbf{p}_P^2 \\ &\quad + \frac{1}{2\epsilon_0\chi} \mathbf{P}^2 - \epsilon_0\chi\omega_{\text{T}}^2 \mathbf{p}_P \cdot \mathbf{A} + \frac{\epsilon_0\chi\omega_{\text{T}}^2}{2} \cdot \mathbf{A}^2 \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

となる [1,2]. ここで, 式 (2.42) および,

$$\mathbf{P} \equiv \sqrt{\frac{\hbar\epsilon_0\chi\omega_{\text{T}}}{2}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}} \left[\hat{b}_{\mathbf{k}}(t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (\text{A.32})$$

を式 (A.31) に代入し, Born-von Kármán の周期的境界条件を課して積分することで, この系における Hamiltonian 演算子を計算できる. すなわち,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}} \left[\hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \hat{a}_{\mathbf{k}}(t) + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_{\text{T}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \hat{b}_{\mathbf{k}}(t) + \frac{1}{2} \right) \right. \\ &\quad + i\hbar g' \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \hat{b}_{\mathbf{k}}(t) - \hat{a}_{\mathbf{k}}(t) \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \right) + i\hbar g' \left(\hat{a}_{-\mathbf{k}}(t) \hat{b}_{\mathbf{k}}(t) - \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger(t) \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \right) \\ &\quad \left. + \hbar \frac{g'^2}{\omega_{\text{T}}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \hat{a}_{\mathbf{k}}(t) + \hat{a}_{\mathbf{k}}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \hat{a}_{-\mathbf{k}}^\dagger(t) + \hat{a}_{-\mathbf{k}}(t) \hat{a}_{\mathbf{k}}(t) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

となる. ここで,

$$g' = \sqrt{\frac{\chi\omega_{\text{T}}^3}{4\omega_{\mathbf{k}}V_{\text{m}}}} = \sqrt{\frac{Nfe^2\omega_{\text{T}}}{4m\epsilon_0\omega_{\mathbf{k}}V_{\text{m}}}} \quad (\text{A.34})$$

である [1,2]. 式 (2.79) および式 (2.83) より,

$$f = \frac{2m\omega_{\text{T}}}{\hbar e^2} \quad (\text{A.35})$$

として, 式 (A.34) に代入すると,

$$g' = \sqrt{\frac{N\omega_{\text{T}}^2 |\boldsymbol{\mu}_{\text{du}}|^2}{2\hbar\epsilon_0\omega_{\mathbf{k}}V_{\text{m}}}} \quad (\text{A.36})$$

となり, 式 (2.3) と一致する. 式 (A.33) は明らかに式 (2.100) を多波数モードの系に拡張したものである. 従って, 任意の波数成分を選んでやれば第 2.9 節の時と同様に, 以下の演算子を利用して対角化することができる [1,2].

$$\hat{p} = w\hat{a}_{\mathbf{k}} + x\hat{b}_{\mathbf{k}} + y\hat{a}_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + z\hat{b}_{-\mathbf{k}}^{\dagger} \quad (\text{A.37})$$

式 (A.33) で記される Hamiltonian は 1958 年に Hopfield によって導かれたため, Hopfield Hamiltonian と呼ばれる [1].

参考文献

- [1] J. J. Hopfield and D. G. Thomas. Theoretical and Experimental Effects of Spatial Dispersion on the Optical Properties of Crystals. *Physical Review*, Vol. 132, pp.563–572, 1963.
- [2] 小林浩一. 光物性入門, 第 6 章. 裳華房, 1997 年.
- [3] 花村榮一. 非線形量子光学, 第 3 章. 培風館, 1995 年.
- [4] R. H. Lyddane, R. G. Sachs, and E. Teller. On the Polar Vibrations of Alkali Halides. *Physical Review*, Vol. 59, pp. 673–676, 1941.

謝辞

本論文は筆者が香川大学大学院 工学研究科 材料創造工学専攻 博士後期課程に在学中に鶴町研究室において行った研究をまとめたものです。本研究を行うにあたり、本論文の主査であり筆者の指導教員でもある香川大学 創造工学部教授 鶴町徳昭 様には熱心なご指導ご鞭撻を賜りました。鶴町先生は研究の背景となる知識および実験における技術上の問題に関してはもちろんのこと、研究室配属前から進路等に関する私的なご相談にも対応してくださいました。心よりお礼申し上げます。また、本論文の副査である創造工学部教授 舟橋正浩 様、同准教授 宮川勇人 様、産業技術総合研究所 上級主任研究員 伊藤民武 様には、研究を進めるにあたり大変お世話になりました。舟橋先生は第 5 章で使用した液晶性有機半導体を合成くださった他、有機化合物の物性に関する広範な知識をご指導くださいました。宮川先生は第 4 章で使用した実験系を制御するプログラムがうまく機能せず困っていたところ、このようなプログラムを開発する上での基本的な方法をご教授くださいました。伊藤先生には第 2 章および第 6 章で扱った超強結合状態の理論的な取り扱いについてアドバイスを頂きました。先生方のご協力を賜りましたことで本研究を無事遂行するとともに、論文の内容を深め、より良いものとすることができました。本当にありがとうございました。

副査の先生方の他にも、研究を進めるにあたり多くの先生、職員の方からご指導を頂きました。学会発表会などにおける共著者として様々なご助言を賜るとともに、超短パルスレーザーの取り扱いに関して多くのご指導を賜りました香川大学名誉教授 中西俊介 様に深く感謝いたします。調整方法を教えて頂いて、自分自身の手でメンテナンスを行うことで超短レーザーや光学系等に関する理解が大きく向上致しました。第 4 章の実験に関して、ダイナミックフォース顕微鏡の使用方法をご教示頂いた他、データ解析に関してもご協力を賜りました創造工学部准教授 上村忍 様に厚くお礼を申し上げます。微細構造の評価を加えたことで研究のクオリティを劇的に改善することができました。また、筆者を共同利用研究員として受け入れ、3 か月にわたってご指導くださった分子科学研究所准教授 藤貴夫 様並びに同助教 野村雄高 様に心からお礼申し上げます。藤グループでの研究を通して身に着けたレーザーと分光に関する知識はその後の研究生活になくってはならないもの

となりました。第 6 章で扱った Lemke 色素を含む微小共振器を用いた実験に関してディスカッションをしてくださった大阪大学 特任講師 馬場基彰 様に深くお礼申し上げます。短い時間ではありましたが、馬場 様との議論を通じて超強結合の物理に関して理解を深めることができました。第 6 章で使用した赤外光用の分光器をお貸しくくださった創造工学部教授 小柴俊 様に深く感謝いたします。この機材がなければ第 6 章における超高速分光の実験を行うことはできませんでした。試料作製と評価に関してご指導とご協力を賜りました創造工学部教授 下川房男 様および香川大学 微細加工プラットフォームの技術職員の皆様にも心から感謝いたします。特に技術職員の比嘉久雄 様には第 4 章における微細構造の評価や第 6 章における試料作製と構造評価に関して、細やかなご指導を賜りました。この場を借りて深くお礼を申し上げます。また、光学系を構築するにあたり必要となった部品の機械加工に関して、ものづくり工房の技術職員の皆様よりたくさんのご指導やアドバイスを頂きました。心よりお礼申し上げます。

本研究は鶴町研究室に現在在籍している、あるいは過去に在籍していた埋見啓史 氏、山本達也 氏、坂田智裕 氏、竹信凌弥 氏、可児伸隆 氏、西山光一 氏、于欣萍 氏と共同で行ったものです。共同研究をしてくださったことに厚くお礼申し上げます。特に、第 6 章で使用した Lemke 色素を合成くださった埋見さん、第 4 章および第 5 章における偏光依存性に関する実験を担当してくださった坂田さんには感謝の念が堪えません。また、本論文には盛り込めませんでした。一緒に高強度テラヘルツ波に関する研究を行った川中智大 氏、江田拓也 氏、大角紘平 氏、岸竜司 氏に厚くお礼を申し上げます。研究室の先輩である白井英登 博士と石井健太 博士に深く感謝いたします。白井さんは分子科学研究所において高強度テラヘルツ波の発生や超高速分光などについてご教授くださっただけでなく、岡崎での生活や就職等に関してたくさんアドバイスを頂きました。石井さんは筆者に研究のイロハを叩き込み、大学院修了後も実験技術に関してアドバイスをくださいました。お二人のお陰で研究生活を実り多いものとすることができました。本当にありがとうございました。さらにここまでに名前を挙げていない鶴町研究室の学生、元学生の皆様にも公私ともに大変お世話になりました。心よりお礼申し上げます。

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金 JP24560046, JP15K04697, JP16J11890 による助成を受けたものです。これに加え同会からは博士後期課程在学中、研究奨励金として多大な経済的援助を頂きました。研究遂行に際して欠かすことができなかった資金援助に対し、厚くお礼申し上げます。

同じ専攻と一緒に博士後期課程に進学し、切磋琢磨した張文雄 氏と山岡龍太郎 氏に深く感謝いたします。少ないながらも同級生がいたことで孤独とは無縁の研究生活を送ることができ、精神的に大きく救われました。また、大学院進学後の研究生活に関してアドバイスくださった内田貴之 博士にお礼を申し上げます。本学を羽ばたかれた後も筆者を遊びに誘ってくださった酒井彦之 氏、富永大輔 氏、山田圭祐 氏、秋山祥子 氏、井口耀

介氏，大西吉行氏，高橋佑平氏，中田史氏，橋本優輝氏，久保絢二郎氏，前河内美穂氏，伊賀千尋氏，堀野佑介氏に感謝いたします。皆さんが飲みに誘ってくれたり，バーベキューや鍋パーティーなどを企画して下さいのおかげで，心身ともに健康な状態で研究に没頭することができました。本当にありがとうございました。

研究に感けて食事や睡眠をおろそかにしがちだった筆者を常に気遣ってくださった Nguyenthi Dieuthanh 氏に厚くお礼申し上げます。博士論文を無事書き上げられたのは，ある意味ではタンさんのおかげだと思っています。Cam on nhieu!

両親・祖父母はときに優しく，ときに厳しく筆者を育ててくださいました。浪人をしたり，志望校を理系に変えたり，わざわざ遠方の大学に入りたがったり，博士前期課程に進学したり，さらには博士後期課程に進学しようとしたりと，その度に家族会議が開催されるほどご心配をおかけ致しました。ですが皆様が筆者の暖かく見守ってくださったお陰で，学問の面白さに気付くとともに，今後，技術者・研究者として生きていくための土台を固めることができました。皆様への感謝の念はとても言葉では表すことができませんが，厚くお礼申し上げたいと思います。

その他，紙面にはとても書き尽くすことができないたくさんの人達と，たくさん幸運に恵まれ，無事に研究成果を博士論文としてまとめることができました。そのすべてに深く感謝いたします。本当にありがとうございました。

2019年1月