

氏名(本籍)	鈴木 信(静岡県)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第136号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学位授与の年月日	平成31年3月24日
学位論文題目	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
論文審査委員	(主査) 鶴町 徳昭 (副査) 舟橋 正浩 (副査) 宮川 勇人 (副査) 伊藤 民武

論文内容の要旨

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。

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。これと関連して非線形透過特性の色素濃度依存性についても調査し、報告した。

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。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、**perylene** 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。また、1DPC 内部に挿入する薄膜に対して **friction transfer** 法による分子配向の制御を行い、真空 Rabi 分裂エネルギーの偏光依存性を調べた結果についても報告する。

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。

審査結果の要旨

本学位論文は、近年注目を集めている光と物質の相互量子制御技術の更なる発展を目指し、特に有機材料を含む微小共振器における強結合状態および超強結合状態の観測およびその超高速非線形分光に関する研究をまとめたものである。

本学位論文は以下のように構成されている。

第 1 章では光と物質の相互作用を量子論的に扱った量子電磁力学、特に共振器量子電磁力学に関する歴史を振り返り、原子系・無機半導体系・有機物系の比較を行った。そして有機物系を用いることのメリットや現在注目を浴びつつある超強結合状態の存在に言及し、

その重要性を指摘した。

第 2 章では微小共振器中における光と物質の相互作用について理論的背景をまとめた。Fabry-Pérot 微小共振器の基礎をまとめ、その中での相互作用の種類について分類した。そして強結合および超強結合状態を扱うための量子力学的取扱いに関して極めて丁寧にまとめ、これらの状態の違いについて明確にした。特にこの状態で観測できる真空 Rabi 分裂あるいは共振器ポラリトンの状態について詳細に議論した。

第 3 章では有機色素分子 J-会合体を含む微小共振器の透過分光についてまとめた。はじめに会合体の理論的背景を述べ、先行研究を紹介した。次に実際に作製した PIC J-会合体を含む 1 次元フォトニック結晶微小共振器試料の作製について説明した。この系において色素の濃度依存性と会合体の状態の関係や、それに伴う Rabi 分裂エネルギーの変化やスペクトル三重項の様子などについて線形・非線形分光の結果をもとに議論した。

第 4 章では更なる大きな Rabi 分裂を目指して、液晶性有機半導体に着目し、それを含む 1 次元フォトニック結晶微小共振器の光学特性を論じた。その結果、液晶特有の偏光特性を反映した共振器ポラリトンを観測するとともに、J-会合体の時よりも大きな Rabi 分裂の観測に成功した。

第 5 章ではこれまでの結果を踏まえ、超強結合状態の実現を目指し、Lemke 色素に着目し、これを含む金属微小共振器の光学特性を調べた。そして線形透過分光の結果、1eV を超える真空 Rabi 分裂を観測した。これは真空 Rabi 分裂エネルギーと励起子遷移エネルギーの比が 40% を超えるという極めて巨大なものであり、得られた分散関係は強結合におけるモデルでは無視されていた半回転項や A^2 項を含む Hopfield Hamiltonian に基づく理論計算でよく説明された。その結果、超強結合状態の観測に成功したと結論付けた。

またさらにこの系における超高速非線形分光によりポラリトン下枝の吸収飽和の緩和時間が数 ps 程度であり、蛍光と比較して 1-2 桁速いことが分かった。これに加えてポラリトン下枝に共鳴する光で Pump したのちに、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赤外光にて Probe する二色 Pump-Probe 分光を行った。その結果、これまでに例のない未知の現象であるポラリトン分枝間の遷移と思われる超高速の誘導吸収が観測された。

第 6 章において論文全体を総括し、有機材料を含む微小共振器における強結合および超強結合がどのような条件において生じるかについてまとめた。

申請者は有機材料を含む微小共振器を用いた強結合および超強結合の研究を通じて、以下の新しい重要な発見を行った。まず、有機系では本グループのみが観測に成功しているスペクトル三重項に関する色素濃度依存性に関する知見である。また液晶性有機半導体の偏光特性を反映した共振器ポラリトンの実現である。さらに、Lemke 色素を用いた超強結合の実現と世界でも例のない未知の現象であるポラリトン分枝間の遷移と思われる超高速の誘導吸収の観測である。これらは極めてオリジナリティが高く、各方面からも注目されており、高く評価できる。これらの研究全般において非常に丁寧な実験および理論的検討がなされており、非常に高い研究能力を有していると認められる。

本学位論文を構成する主論文は 2 編（そのうち 1 編が筆頭著者）である。内訳は著名な学術論文誌である Applied Physics Letters (IP:3. 495)、および Physical Review E (IP:2. 366)であり、さらに現在投稿中の論文と投稿準備中の論文がそれぞれ 1 編ずつある。本研

究の価値とオリジナル性は国際的にも認められており、以上の事を鑑みて博士学位論文に値するものとし評価し、合格とする。

最終試験結果の要旨

平成 31 年 2 月 20 日に本学位論文の公聴会を開催し、その後に最終試験を行った。まず審査申請者はおよそ 1 時間に渡って論文内容を説明し、その後審査委員および出席者からの質問がなくなるまで 1 時間ほど質疑応答を行った。

公聴会においては「超強結合と強結合の違い」「 A^2 項とは何か」「スペクトル幅と緩和時間の関係」「ポラリトン分枝間の遷移確率」「Rabi 分裂を大きくするための分子設計の観点から見た指針」「微小共振器の金属膜の品質」「吸収面積が同じなら分裂幅も同じか?」「量子論を用いる意義」「融液浸透法の際の溶媒蒸発について」「ポラリトンレーザーの原理」「無機物質の場合はどうなるか」「ホストポリマーの影響」「先行研究との違い」「超強結合の先は?」など量子力学の基礎、微小共振器試料作製技術、超高速分光、有機半導体光物性、非線形光学など多岐の分野にわたり聴講者から質問が出たが、審査申請者はすべての確に回答した。

公聴会後の最終試験においては、審査委員の口頭試問に対し審査申請者は適切に答えた。

以上、学位論文および公聴会での研究内容の説明と質疑応答および審査委員会による最終試験から審査申請者が提出した博士学位論文は博士(工学)の学位に値するものであり、かつ審査申請者は幅広い学識と十分な研究能力を有するものと本学位審査委員会は判断し、本最終試験の評価を合格とする。