

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 15 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651105

研究課題名（和文）一次元ナノ構造有機半導体による量子相関光子対生成への新展開

研究課題名（英文）Towards novel generation of entangled photon pairs at room temperatures with using 1D-nanostructured organic semiconductors

研究代表者

谷 俊朗 (TANI TOSHIRO)

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：60302923

研究成果の概要（和文）：室温における量子もつれ光子対生成を実現する材料とその構造の開拓を目指し、1次元ナノ構造の有機半導体の可能性を世界に先駆けて追求することを提案した。J会合体の示す、室温で特異的に強い励起子ポラリトン効果と2励起子状態の高い生成効率に着目し、2励起子ポラリトンの形成と、その状態からのカスケード下方変換過程による光子対生成の検証に向けて、単一光子レベルでの新規な量子相関検出装置を考案し、その技術開発基盤を確定した。

研究成果の概要（英文）：In order to develop novel materials for room temperature generation of entangled photon pairs, we have proposed 1D-nanostructured organic semiconductors as promising material. Such structures, known as J aggregates, show anomalously strong exciton-polariton features even at room temperatures and possess fairly high generation efficiency of two-exciton states. Based on these findings, we have proposed in this research term to construct novel detection system for possible photon pair generations from such nanostructures and have achieved to establish technological bases to fair extent.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料、有機半導体、J会合体、光子対、量子相関、フレンケル励起子

1. 研究開始当初の背景

量子的に“もつれ”た状態の双子の光子(対)を生成するためには、元になる物質の励起状態と、それを光子に転写する変換方法が必要になる。Ca 原子の励起 2 電子の角運動量のもつれ状態をカスケード遷移の始状態として、初めて光子対生成 (A. Aspect et al., P.R.L., 1981) が実現されて以来、多くの試みがなされてきた。半導体による先駆的事例は、2光子共鳴励起による CuCl バルク単結晶の2励起子状態から、共鳴ハイパーパラメトリック散乱 (RHPS) により比較的最近にな

ってなされた (K. Edamatsu et al., Nature, 2004)。但しこれらは多く低温動作に留まった。一方申請者は、有機半導体の1次元ナノ構造で、特に微小共振器中では室温でも十分に安定な光強結合状態 (i.e. 共振器ポラリトン) が生成 (T. Tani et al., J. Lumin., 2007) することを確認していた。

2. 研究の目的

(1) 量子情報通信の基盤となる、非古典的光源の開発が囑望されている。なかでも、単一光子光源については原理的な検証段階を終

えているが、今一つの技術要素である“量子もつれ”状態にある光子対の生成は、無機固体 (i.e. 半導体) 材料で実用化したい要望が強いにも関わらず、現状では依然として低温領域の事例に留まり、格段の材料改革が必須の状況にある。

(2) 上述の背景に基づき本研究では、今迄に例を見ない1次元ナノ構造有機半導体—即ちJ会合体—に着目し、その特徴的な1次元フレンケル励起子状態を用いて光子対を生成する可能性を、巨大な増大効果の予測される微小共振器を構成する中で実証し、生成機構として設定する仮説の是非を明らかにする事を当面の最終目標とした。具体的には、J会合体の室温で特異的に強い励起子ポラリトン効果と2励起子状態の高い生成効率に着目し、2励起子共振器ポラリトンの形成と、その状態からのカスケード下方変換過程による光子対生成を検証する。この2年間では、試料構造の設計と、J会合体に特異な光子対の検出を可能とする計測系の構築に注力することとした。

3. 研究の方法

前記の目標に向け、1励起子と1光子との強結合状態である共振器ポラリトンが室温で安定に生成することを確認している有機半導体の1次元ナノ構造 (i.e. J会合体) に着目し、その2励起子状態を実験的に調べ、量子相関を持った光子対を生成し得るかどうかを、精密且つ定量的に検証する。具体的には、(1)低温では確認済みの、2光子励起による2励起子状態の生成が、室温でも効率よく可能かどうかを検証する。並行して、(2)励起子分子状態の有無を含めた2励起子状態の特性解明を、生成光子対の偏光相関を精査することで進める。実験を遂行する試料構造として、(3)微小共振器構造の作製とその最適化とともに、共振器を持たないバルク試料も準備・最適化し、それらの特性を比較・検討する。(4)励起光学系は既に整備中であり、その一部を高度化することで対応する。計測光学系を新たに設計・制作する。特に本研究期間は(3),(4)に注力し、有機ナノ構造による実証と機構解明に向け2年間で端緒を拓く。

4. 研究成果

(1) 成果の具体的な内容を述べるに当たり、本研究におけるナノ構造材料に関する基礎特性と基本的な考え方を先ず述べる。プロトタイプとした1次元的なJ会合体の構造を、図1(a)に示す。これは典型的なナノ構造物質であって、 π 電子系を特徴とする有機色素分子に広く見られる。分子内の π 電子は基本的に平面性を好むが、分子構造上のいわゆる立体障害により、現実には歪むのが通常で、

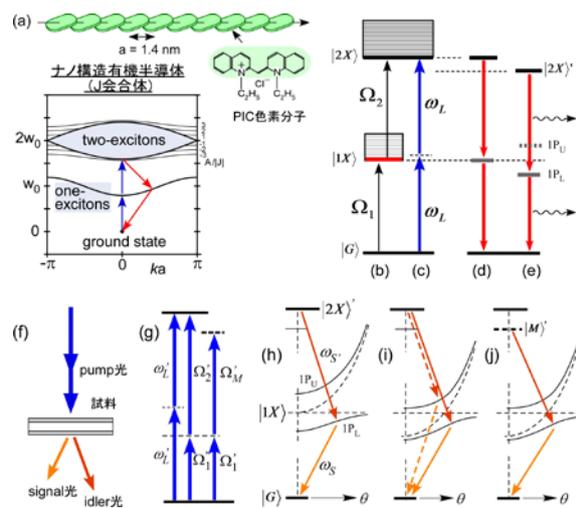


図1. J会合体と励起子帯構造, 及び量子もつれ光子対生成の原理的説明図

その会合構造も従って極めて複雑なのが通常である。本研究で用いたハロゲン化擬イソシアニン(PIC-Cl)は、J会合体発見の当初から知られる典型的な分子種であるにも係らず、未だにその微視的構造さえ諸説が存在する現実がある。図1(a)には、簡単のため平板状のPIC分子が斜行してcard-packed構造を取っているものとして模式的に示す。

特徴的なのは電子状態であり、特にその励起状態は、典型的な1次元Frenkel励起子として理解されている。我々が観測するJバンドは、1励起子帯の最低エネルギー状態 Ω_1 であって、大部分の振動子強度がそこに集中 (e.g. 直鎖モデルで約81%)した結果として理解される。又、その波動関数の形状から容易に推察されるように、基底状態からの光学遷移許容と禁制が、互い違いに発生する。

光子対の生成には、ざっくり言えば1本のJに2個の励起子を励起した状態が必要になる。2番目に励起される励起子のエネルギーは、1次元系の故に最初の励起子に独立ではなく、相互作用の結果少し増大する点が重要である。理論計算の結果より、腹が2つの2番目の1励起子エネルギー Ω_2 に等しいことが知られている。1本のJがN個の分子から成るとすると、1励起子帯はN個の状態からなる1本のバンドに対し、2励起子帯は従って $N(N-1)/2$ 個の状態からなり、1次元直鎖方向の運動量に対応する波数kに関して幅を持つ独特の2励起子帯を構成する。2励起子帯の最低エネルギーは $\Omega_1 + \Omega_2$ であり、当面この状態を光子対生成の源として研究対象にする。

この状態は、元来 Ω_1 が許容なのに対し Ω_2 は禁制なので、基底状態からは1光子励起では励起されず、2光子励起による2段階励起で初めて到達できる点も、重要である。バルクの無機半導体の場合に2励起子状態を作る

のとは些か趣が異なる様に見えるが、本質的には同等であり、紛れが無い分寧ろ有利な励起子構造とも言えよう。図 1 (b), (c)には、これら 2 励起子状態とその 2 段階励起のされ方を模式的に示す。 Ω_2 は、 N が大きければ限りなく Ω_1 に近づくため、この 2 光子励起の効率は実励起を経由する場合に近く、従って相当に高効率になり得る。この N の値は、極低温剛性溶媒中では 50 程度であることを確認済みであり、室温のポリマー媒質中では数個程度と見積もっている。更に前者では、極めて高効率の 2 光子励起を既に確認している。ナノ材料特有の、量子状態を特定した量子効果の顕在化が期待される部分でもある。

この 1 次元 Frenkel 励起子の系にも、励起子分子の存在が理論的には予測されている。励起子分子状態は、もし存在すれば、その方が光子対生成には有利になると考えられる。J 会合体での励起子分子の存在は、筆者の知る限り実験的には未確認である。その存在確認自体も極めて重要な研究課題となり得ると共に、本研究手法は、その数少ない現実的な確認手段の一つになり得ると考える。

現実の物質・材料では、バルクな形態のままでは、励起子と光との十分な相互作用を確保し難い。多くは微小共振器を構成して光子を共振器内に閉じ込め、共振器内の光活性媒質との相互作用の増大を図ることになる。実際、J 会合体においてもその効果は著しく、Q 値が僅か 40 程度の金属鏡による共振器を用いるだけでも、顕著且つ安定な共振器ポラリトンの室温での生成を既に確認している。これら共振器ポラリトン効果や励起子分子の存在まで考慮して、現在想定している 2 光子共鳴励起から出発して PRPS による量子もつれ光子対生成過程を模式的に図 1 (f) ~ (j) に示す。

(2) 本課題での 2 年間の研究活動は、上記の様な特徴をもつ J の 1 次元 Frenkel 励起子系で、量子もつれ光子対の生成を、その量子的相関の特徴まで含めて実証し得る計測光学系を構築することである。未だそれ程多くはない先行研究では、殆どの場合、エネルギーの等しい光子対の同時性に加えて偏光相関を確認することを主眼としている(図 2-1)。しかし上記の様な考察により、J の場合には従来のままでは全く不十分であり、新たな検出系の構築が不可欠であった。

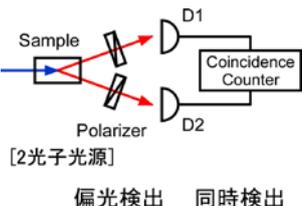


図 2-1. 一般的な光学検出系

上記の推論は、実際には既知の根拠を単純に繋ぎ合せて得たのではない。例えば室温ポリマー媒質中での J のコヒーレンス長 N に関する具体的な数値は、本研究の初年度に至って漸く実験的に得られた知見(5. 参照)であり、その数値に基づき初めて可能な定量的な検証を経て、以下に述べる検出光学系の基本設計と、そこで捕捉したい光物性論的統制の検討も行った。しかしここでは、4 (1)は少なくとも既に成果の一部でもあることを述べて、その詳細は割愛する。

本研究で具体的に考案・試作した光学検出系を図 2-2 に示す。原理的な構造は無論従来のもとの同一であり、単一光子計数による時間相関の実現を目指すのが、新たに工夫した特徴を列挙すると、以下の様である。

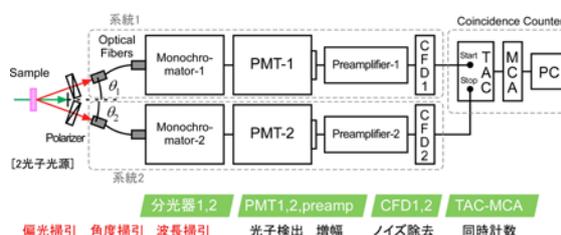


図 2-2. 試作した相関検出光学系

PHPS により発生する試料からの光子対は、装置構成順から見れば先ず偏光子による偏光相関を持つ光子対が選別されるが、ここでは今後のことも考え、偏光掃引を掛けられる準備をした。当面は、図の 2 系統に対して縦横の直線偏光ないし左右回りの円偏光を取り出す。J を活性試料とする場合の新規性は、これ以降である。

励起子ないし励起子ポラリトンの分散関係に基づく共鳴パラメトリック下方変換 PDC では、発生する光子対の発生角度方向も励起光に関して必ずしも等角度だけではなく、互いに異なるものとなるため、2 系統独立に角度掃引可能な機構にする。 $\theta_1 = \theta_2$ に限定した走査機構は既に共振器ポラリトンに関する我々の先行研究で開発済みなので、動作試験には当面それを援用した。

更に、上記の分散関係を前提とすれば、エネルギーの異なる光子が対生成するので、等エネルギーを前提とした従来型の検出系では、一見それらしい現象を見出しても真の実証には不十分であり、エネルギー識別が不可欠である。ここでは、本研究課題で新たに導入の Czerny-Turner 型小型分光器 (Z-150; $f=150$ mm, F4.2) 2 台を用いて波長掃引可能な波長フィルターを構成した。現状では、これに 600 G/mm, blaze 波長 500 nm の回折格子 (5-060-500) を組み合わせ、スリット幅 200 μ m で実効分解能約 2 nm を得ている。これは

概ねカタログ値の性能に等しい。検出光学系の特徴は、偏光掃引系の直後から光ファイバーを用いて迷光の極限的減少と検出系の配置の自由度を確保した。光ファイバーのコア径は、分光器開口数の仕様で基本的には決まるが、ここでは、手持ちのコア径 200 μm の大口径光ファイバーを援用した。波長分解能だけからは、1200G/mm の回折格子まで可能であり、能力的には十分な性能である。光ファイバー/分光器の入射光学系は、後段の光子検出器の仕様まで勘案して、設計の最適化を図った。

光子検出器には、本課題では冷却型の光電子増倍管 PMT (浜松ホトニクス ; R943-02) を用いることとした。PMT を採用した最大の理由は、受光面の寸法が比較的大きいため、最大透過効率を確保した光学系の設計が容易なため、原理的検証にはより望ましいためである。将来的には、受光面積は小さいもの、より高速で量子効率の高いアバランシェ光ダイオード APD を用いる可能性も検討したい。分光器と PMT を結合する光学系も、上述の分光器入射光学系と一体で設計し、結合損失の最小化を図った。

光子検出器に PMT を採用したことにより、それ以降の単一光子計数用電子回路には、前置増幅器 (SRS; SR445) と定比率閾値弁別器 CFD (ORTEC; 584) を入れた。CFD による同時性の確保は、現状では 0.5ns 程度であり、後述のように原理的実証実験には十分な性能と考える。実験的には、前置増幅器の増幅率と CFD の入力特性 (i.e. 閾値) を勘案し、PMT の印過電圧は最適化される。

生成光子対の各々の光子が 2 系統の分析系により検出され、立ち上がり伝搬して来た 1 対の光電子パルス信号は、それらの時間相関 = 同時性を検出するため、CFD を出た後、長さ 3m ~ 18m の差をつけた 2 本の同軸ケーブル (RG58A/U) に別々に通す事で、一先ず故意に約 16ns ~ 91ns の一定時間差を付けた。この遅延時間の設定は、後述の様に装置系に依存して決まる。続いてそれらを時間差-パルス波高変換器 TAC (ORTEC; 567) の start/stop 入力端子に導入し、光電子パルス間の時間差をパルス電圧に変換する。続いて多チャンネル型パルス波高分析器 MCA (ORTEC; TRUMP-PCI-2k) により、その電圧差 = 時間差分布を約 2000 bit の分解能で弁別し、時間差に対するパルス対到着イベントのヒストグラムを PC 内に生成することで、時間相関計測を行った。

上記により設計・試作した、光子対検出系の動作確認を行うための疑似的光子対光源の作製とそれによる動作確認の結果を以下に示す。

(3) 本課題実施上の大きな特徴は、この疑似的光子対光源の構築にある。設計した計測

装置が、期待通りの性能を具現しているかどうかの評価が不可欠であるのは論を待たないが、現実に標準となり得る量子もつれ光子対光源を得る事は、本分野ではそもそも原理的に、全く容易ではない状況にある。簡便且つ信頼性の高い標準光源的な事例を手元に準備する事自体が、既に本格的な予備研究になる。本課題期間内では、以下に示す 2 種類の光源を準備した。

最終的には、この試作光源に基づきながら具体的な必要諸条件とその扱い方の習得を進め、最適化と改善の細部を詰めつつ、ある時点から並行して目標の系への適用に向かうのが現実的であろう。

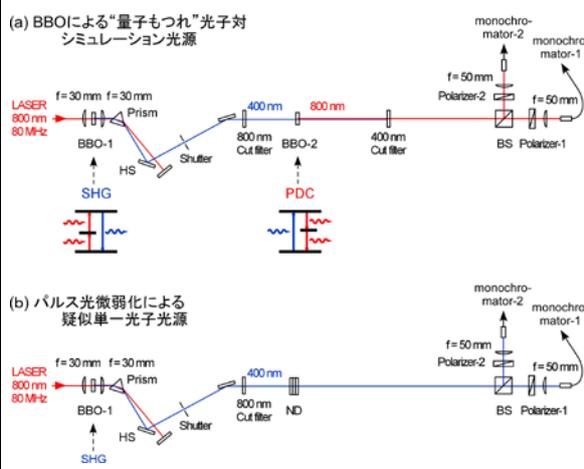


図 3. 試作した (a) BBO 光子対光源及び (b) 疑似単一光子光源の構成

ここでは、図 3 に示す次の 2 種類を仮の光源として準備した。即ち、(a) BBO 光子対シミュレーション光源と (b) 疑似単一光子光源である。

共通の留意点は、J を光子対生成の活性物質として動作させる場合には、可視領域 (i.e. $\lambda \sim 570 \text{ nm}$) の光子検出になる点である。従って、それに近い可視光波長域での動作に対応させる必要がある。更に、最も簡便な光子対発生法は、非線形光学結晶を用いたパラメトリック下方変換 PDC であり、ここでもそれを採用した。その為、得られる光子の波長は 2 倍になる。本研究では種光源として、発信波長 $\sim 800 \text{ nm}$ 、繰り返し周波数 80 MHz の Ti:S レーザーからのパルス光を用いるので、そのまま変換すると可視域から外れてしまう。そこで、初段で先ず、2 次の非線形光学結晶 BBO (BBO-1) を用いて倍波 (i.e. 可視域 $\sim 400 \text{ nm}$) の光子に一旦変換した。(a) は、そうして得られた 400 nm のパルス光を種にして、今度は PDC により、再度非線形光学結晶 BBO (BBO-2) を用いて目的の光子対シミュレーション光源を構成した。こうして得られる対光子の波長は 800 nm だが、光学系の検出可能

な波長範囲に入る。途中の光学系は、400nmと800nmの光を適宜選別するフィルターである。BBO結晶は、何れも厚さ0.5mmのタイプI型位相整合のものを用いた。

(b)は、(a)と全く同一の光学系で、パルス光の強度を極限まで弱めて、疑似的な単一光子光源を構成したものである。BBO-2の位置にNDフィルターを多段に入れ、最終的には1パルス当たり平均0.2個の光子(波長;400nm)が含まれる様に調整した。単一光子光源は、光子対光源に比べれば確立した技術とは言え、同一の実験光学系の上に比較可能な様に組み立てるのは時間的制約もあり現実的ではないので、このような簡易型を採用したが、結果的には(a)の様な光子対光源は、案の定と言うか、それ自体が期待される動作をしているかの保障・確認を得るのが相当に煩雑であり、今回は(b)の併用が、大変現実的で実効性があった。

(4) 上記の疑似的光子対光源等を用いて、試作した光学検出系の動作状況を検証した結果を以下に示す。現状は未だ試行錯誤の段階にあるので、詳細は省略して現段階で有意な部分を抽出して概括する。

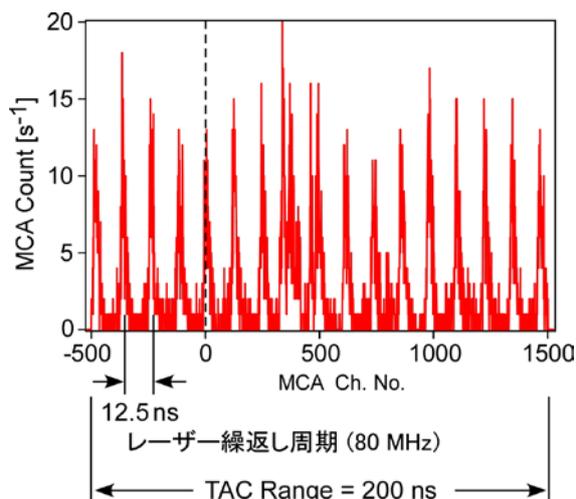


図 4. 疑似単一光子光源による時間相関計測例

結論から先に言えば、(a)を用いた場合には、有意な結果は未だ得られていない。寧ろ(b)の疑似単一光子光源による計測結果が、予期した動作状態を暫定的にも具現しつつある。図4に、現在得ている典型的な結果の一例を示す。図の横軸は、MCAの約2000チャンネル分をそのまま順に並べたもので、上記の様に対生成した各光子を種とした光電子パルスの時間差に相当する。この場合のチャンネル間隔は0.1nsである。レーザー光源は、80MHzの繰返し周波数で、約40fsの光パルス列を発生しているため、対光子の同時性

は基本的には1チャンネル内にその事象が入るか入らないかの精度で計測して、パルスの繰返し周期12.5ns毎に、異なる時間に入射したパルス光に起因する偶然の事象が、その時間差に対応するチャンネル毎に現れる。この測定例では同軸ケーブルの長さを変えて約50nsの時間遅延差をつけてあるため、図の破線の位置が、計測イベントの時間差0の同時刻の位置を示す。

理想的な単一光子光源、即ち1光子/1光パルスが成立している場合には、この同時の位置で観測されるイベント数が殆ど0ないしは極小になる、所謂 anti-bunching 現象が観測されるべきであるが、この図では未だそれが見えているとは言えない。当面言えることは、入射光強度約12mWに対してNDフィルターの透過率 7.5×10^{-10} 程度を用いてこの結果が得られていて、order的には大きなずれはなさそうである。時間相関ないし同時計測は十分な精度で成立していると思われる。12カウント程度の迷光が見られるが、この原因は未だ不明であり、800nmの光は基本的には完全に取除いた積りでいるが、それが何らかの影響を残している可能性は残る。

実験的には、光検出器に用いたPMTの一方に、所期の性能に劣化のあることが途中の段階で見いだされた。その改善を含めて、光学系の高度化の余地は十分ある。この例は約6時間の積分結果であり、寧ろ光学系の迷光の少なさは驚異的であるとも言えよう。基本性能としては出ていて、あとは出来るだけ真の単一光子光源に対して、細かく条件を精査したい所である。

(a)の光子対シミュレーション光源に対しては、同様の条件下で計測を行えば、今度は逆に bunching 現象が観測されるべきである。現状では未だ、図4に対応するレベルの雑音信号も捕捉されていない。その原因は幾つか考えられて、例えば、種とするレーザー光源の強度不足は、その一つであろう。大雑把な概算では、上記の光源強度を用いた場合、MCAで平均100カウントのデータを得るのに必要な計測時間数は130秒程度と予測されるが、無論この推定値には大きな幅があり得る。実際、基本的にPDLは極めて効率の低い非線形過程を使っているため、再生増幅器等を通して光源強度を上げることは、出来るだけ近い将来に試したい。但し、J会合試料に適用する場合には、光源の波長選択性は不可欠なので、OPA/OPO等の波長選択性を持つ光源の整備にも注力したい。以上、光学検出系の技術基盤の基本的な方向は把握出来たと考える。

(5) 試料の調整技術は、現実には極めて重要である。特に、J会合の形成条件とその分散性の制御が付け加わるので、単純な高分子極薄膜形成技術等と比べて格段に困難さが

増す。本研究においては、最終的には微小共振器構造での光子対生成を目標としているので、その構造作製の現状を最後に述べる。

筆者らは既に、真空蒸着 Ag 薄膜鏡による共振器構造を用いた共振器ポラリトンの光学応答に関する研究を実施してきた中で、微小共振器構造の試料作製技術に関する多くのノウハウを蓄積してきた。

スピコート法により作製された PVS 薄膜中に分散ドープした J 会合体試料は、その Q 値が多く 40 前後であるにも係らず、室温で極めて良好な励起子-光子の強結合状態である共振器ポラリトンを形成する。このままでも十分と考えられるが、現在、光子対生成の実験により使いやすい誘電体多層膜による DBR 鏡を用いた試料作製技術の高度化も進めている。

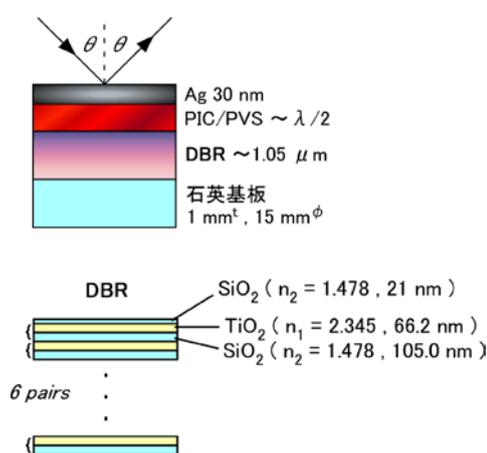


図 5. 共振器試料と DBR 共振器の模式的な構造例

ここでは、共振器の一方の鏡に DBR を用いた例を、図 5 に模式的に示す。PIC/PVS 薄膜の仕様等の詳細は割愛して、石英ガラス基板上に形成する DBR についてのみ述べる。ここでは、低屈折率の SiO₂ と高屈折率の TiO₂ を各層厚 $\sim \lambda/4$ にして互い違いに 6 対スパッター法により形成した。最上層の SiO₂ 薄膜は、PIC/PVS 活性層とのマッチングを確保するためであり、対を構成する薄膜の 1/2 以下の膜厚にしてある。これで実測値として約 52 の Q 値が得られている。

有機系の複合材料では、無機系半導体材料に比べて、所謂プロセス技術との相性が良くない事が多い。本系の場合は、高分子薄膜中での J 会合体の形成とその分散・配向制御が絶対の前提条件となるため、特にその傾向が強いが、材料・構造の持つ性能が実証された暁には、新たなプロセス技術が起こる事を期待して、当面はこの試料構造に基づき研究の発展を図る予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

(1) Yuki Obara, Keita Saitoh, Masaru Oda, and Toshiro Tani, Room-temperature fluorescence lifetime of pseudoisocyanine (PIC) J excitons with various aggregate morphologies in relation to microcavity polariton formation, *International Journal of Molecular Sciences*, 査読有, **13**, 2012, 5851-5865.

DOI: 10.3390/ijms13055851

(2) Yuki Obara, Keita Saitoh, Masaru Oda, and Toshiro Tani, Versatile implementation in angle-resolved optical microscopy: its application to local spectrometry of microcavities with PIC-J-aggregates, *International Journal of Spectroscopy*, 査読有, **2011**, 2011, Article ID 523017_1-6.

DOI: 10.1155/2011/523017

[学会発表] (計 2 件)

①谷 俊朗, 小原祐樹, 小田 勝, PIC-J 会合体の室温蛍光寿命: モルフォロジー及び微環境依存性と無輻射緩和について, *日本物理学会 2012 年秋季大会*, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学 (神奈川).

②Yuki Obara, Keita Saitoh, Masaru Oda, Toshiro Tani, Increased J-aggregate Density Effect on Polariton Features in Microcavity Structures, *The Int. Conf. on Luminescence & Optical Spectroscopy of Condensed Matter 2011 (ICL'11)*, 2011 年 6 月 28 日, Michigan 大学(USA).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷 俊朗 (TANI TOSHIRO)

東京農工大学・工学(系) 研究科(研究院)・教授

研究者番号: 60302923

(2) 研究分担者

小田 勝 (ODA MASARU)

東京農工大学・工学(系) 研究科(研究院)・助教

研究者番号: 30345334