

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 5月 30日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760050

研究課題名（和文） 相関光子による局在プラズモン誘起と2光子励起場への応用

研究課題名（英文） Excitation of localized surface plasmon by correlated photons and its application to two-photon excitation field

研究代表者

岡 寿樹 (OKA HISAKI)

新潟大学・研究推進機構・准教授

研究者番号：00508806

研究成果の概要（和文）：

相関光子を励起光源とした2光子励起過程を理論的に解析し、分子系の振動電子状態の準位数制御および内部転換過程の効率増強が相関光子の量子相関を制御することで可能であることを明らかにした。また、局在プラズモン系を介したエネルギー相関光子の生成法について解析し、プラズモンナノアンテナが反射構造を持つよう形成することで、エネルギー相関光子を効率良く生成できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We theoretically investigate two-photon process of a molecular system driven by correlated photons and show that we can control excitation population and can enhance the efficiency of internal conversion process by controlling the correlation between the photons. Furthermore, we analyze the generation of energy-correlated photons via localized surface plasmon and show that energy-correlated photons are efficiently generated via a plasmon nano antenna with reflection geometry

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	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：量子相関光子、局在プラズモン、2光子励起、量子制御

1. 研究開始当初の背景

量子相関光子対（以下、相関光子）は、従来のレーザー光源から発生される光子間には存在しない「量子相関」をもつことが知られており、次世代通信技術として注目されている量子情報通信の情報媒体として有名である。しかし最近では、相関光子を光源とした新材料の物質科学・バイオ科学への応用を視野にいたった研究が展開されつつあり、原子・分子系における2光子吸収過程の増強の可能性などが理論的に報告されている。これらの応用におけるカギは、相関光子の効率的な生成と相関制御法の確立にある。

一方、物質（特に分子系）を効率よく励起

させる手段として、光とターゲットとなる物質を微小空間に閉じ込めることで効率的な相互作用を実現させる研究が盛んに行われている。そのような反応場の候補として近年注目されているのが、金属ナノ構造近傍に形成される局在光子場（局在プラズモン）である。実際、光をナノ空間に閉じ込める（集光する）ことで、巨大な（数桁の）電場増強を実現することが可能となっている。さらに、このような局在プラズモンの電場増強を利用した非線形光学応答の研究や、分子系の光反応場へ応用研究も盛んに議論されている。このようなナノスケールの反応場の形成は、将来的なデバイス化にとっても極めて重要

である。

局在プラズモン系における光の量子性を加味した研究とその応用は最近になり議論されつつあるが、相関光子と局在プラズモン系の光応答を融合した研究はほとんど存在しない。これら2つの研究分野を融合すれば、光の量子性と電場増強とを同時に実現する新しい光反応場の形成が期待できるが、そのためには従来の相関光子と物質との相互作用を局在光子場（局在プラズモン）へ拡張した理論体系の構築が必要になる。

2. 研究の目的

標準的な量子光学の教科書に従うと、電磁場（光）の量子化は有限体積中の固有モード（平面波）の振幅を光子演算子に置き換えることで得られる。そのため光の波長よりも非常に小さな空間における光子状態を議論することはなく、局在光子場における量子相関の存在とその物質との相互作用の効果もよく分かっていない。

本研究の目的は、このような相関光子と局在光子場（局在プラズモン）との相互作用を解析できる理論体系を構築することであり、更に相関光子による同時性と金属ナノ構造体の電場増強効果による2光子励起効率の増強を利用した量子相関ナノデバイス創製を理論の立場から追求する。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、具体的に以下の項目を設定して研究を進める：

- (1) 局在光子場の量子光学理論（時空間光子パルスの入出力理論）の構築
- (2) プラズモンナノアンテナを介したエネルギー相関光子の生成
- (3) 相関光子による局在プラズモン誘起と2光子励起過程への応用

本研究の目的の達成には、まず量子化された光と局在光子場（局在プラズモン）との相互作用の正確な理解が大前提となる。量子化された光の時空間パルス伝搬に関する量子光学理論は既に構築されているので、項目(1)ではこれを局在光子場へ拡張し、光子

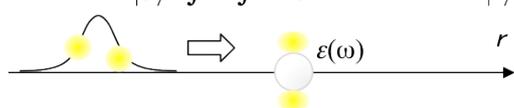
$$\text{光子パルス } |\psi\rangle = \int d\omega \int d\omega' \psi(\omega, \omega') \hat{a}^\dagger(\omega) \hat{a}^\dagger(\omega') |0\rangle$$


図1. 金属ナノ微粒子と時空間光子パルス伝搬の概念図。光子パルスは r 軸の負の方向から伝搬し、原点で金属ナノ微粒子と相互作用する。 ψ は光子波動関数、 ϵ はナノ微粒子の誘電関数である。

パルスによって誘起される局在光子場のダイナミクスを解析する(図1)。対象として、まず局在プラズモンの特性が十分に研究されている金属ナノ微粒子に解析対象を絞り、相互作用のダイナミクスを明らかにする。

項目(2)では、光子-局在プラズモン相互作用の研究として、局在プラズモンとの相互作用後の光の量子状態変化を相関光子の効率的生成の観点から解析する(図2)。これにより、光子の量子状態がどのようにプラズモン状態に転写され、さらにそれが出力光子間にどのように量子相関を形成するのかを明らかにすることができる。この解析により、局在プラズモン場における量子相関の形成と、局在プラズモン場に置かれた分子系との相互作用のダイナミクスの指標を得ることができる。

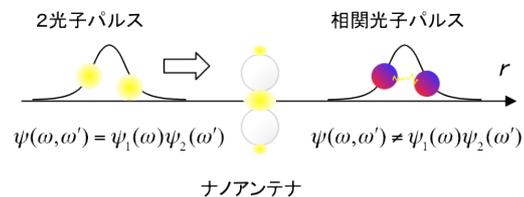


図2. 金属ナノ微粒子によるナノアンテナと時空間2光子パルス伝搬の概念図。2光子パルスはナノアンテナを介して相関光子に変換される。

項目(3)では、相関光子を励起光源として局在プラズモンを誘起し、光の量子相関がどのように局在プラズモンに転写され、それが局在プラズモン場に置かれた分子系の2光子過程にどのように影響するか、その解明を目指す。分子系の解析モデルとしては、光合成反応（光化学反応）において重要な分子過程の一つである内部転換を、単純な2原子分子モデルを用いて解析を行う。古典2光子パルスによって励起された2光子励起過程と比較することで、2光子励起効率の更なる増強を可能とする相関光子状態および局在光子場の構造の解明を目指す。

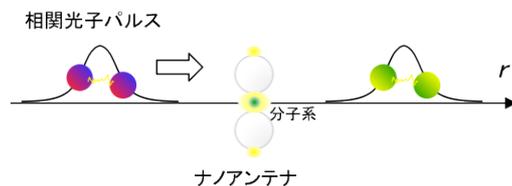


図3. 相関光子によって誘起される局在プラズモン場と分子との相互作用の概念図。

4. 研究成果

(1) 局在光子場の量子光学理論（時空間光子パルスの入出力理論）の構築

金属ナノ構造体が比較的大きく (< 100 nm) 輻射緩和が支配的になるような局在プラズモン系では、微弱入射光を仮定すると、金誘電関数をプラズモン共鳴周波数近傍で級数展開することで、その光学応答を単純な2準位系に帰着できることが分かった。この結果により、量子光学的特性が顕著になる微弱光領域での局在プラズモンの光学応答は、従来の時空間2光子パルス理論の枠組みをそのまま適用することが可能であり、このとき局在光子場と分子系との相互作用の効果は、その2準位系の双極子から形成される近接場として導入することで取り込むが可能であることを明らかにした。

(2) プラズモンナノアンテナを介したエネルギー相関光子の生成

図2は入力2光子パルスがプラズモンナノアンテナと相互作用することで光子状態がどのように変化するかを解析した結果の1つである。左上図が入力2光子パルスの2光子状態、右上図がナノアンテナとの相互作用の結果生成された相関光子パルスの2光子状態であり、下図はそれぞれの光子パルスに対するスペクトルである。入射光子のパルス幅は20fs、ナノアンテナは直径60nmの球状銀微粒子を仮定して計算した。2つの銀微粒子間の相互作用エネルギー g がそれぞれの自然幅 γ よりも大きくなるような条件下では、図2に示すように相関光子対が効率良く生成されることが分かった。解析結果からその量子もつれ度 E は最大で $E \approx 0.5$ と高く、更に広帯域な量子相関光が形成されることが分かった。

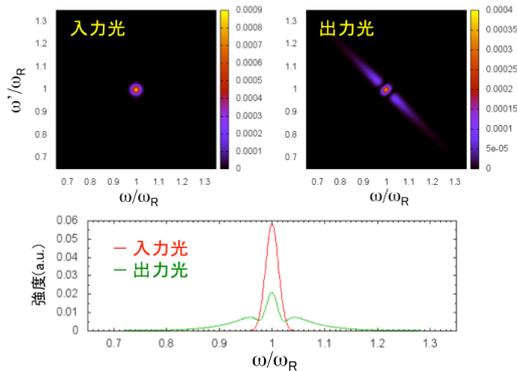


図4. 球状Ag微粒子ナノアンテナによる2光子状態の変化: 入力2光子パルス(左上図)と出力相関光子パルス(右上図). 下図はそれぞれの光子対のスペクトルである。

図5は4つの異なる銀粒子間相互作用エネルギー g に対して、入力2光子のパルス幅を変えながら得られた相関光子の量子もつれ度 E をプロットしたものである。解析結果

から g が大きくなり、入力パルス幅が小さいほど高い量子もつれ度をもつ相関光子対が形成される傾向があることが分かる。ただし、 $g/\gamma > 1$ となるような g では高い E を実現する最適なパルス幅があることも分かる。この結果から、局在プラズモン場における量子相関の形成にも最適な入力パルス幅があることが示唆される。

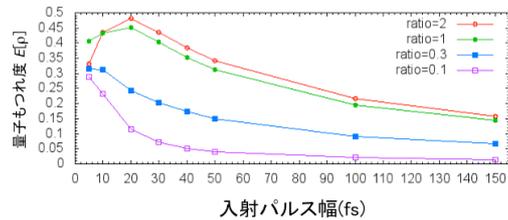


図5. 量子もつれ度 E の入射光子パルス幅依存性. 4つの異なる相互作用エネルギー g に対してプロットした。

(3) 相関光子による局在プラズモン誘起と2光子励起過程への応用

相関光子を励起光とした局在プラズモン-分子内部転換系のダイナミクスの解析は非常に複雑になることが予測されるため、その下準備としてまず、局在プラズモン場を介さない相関光子-分子ダイナミクスの解析を行った。具体的な系として、相関光子の2光子過程による振電状態励起の準位数制御の可能性と相関光子によって励起される分子内部転換のダイナミクスの解析を行った。

図6は、相関光子パルスの2光子間に時間遅延の自由度を加味し、その関数として分子振動電子状態の励起準位数を計算したものである。 Δ は2光子間の時間遅延、 σ は入力光子のパルス幅である。解析結果から、相関光子パルスを用いると、ある狙った振動電子状態だけを選択的に励起し(図中の□)、パルス遅延 σ を変化させることで、更にその高い選択性を維持しながら準位数(図中の○)を変化させることが可能であることが分かる。これにより相関光子に時間遅延の自由度を加味し、制御することで選択的かつ効率的な振動電子状態の準位数制御が可能になる。

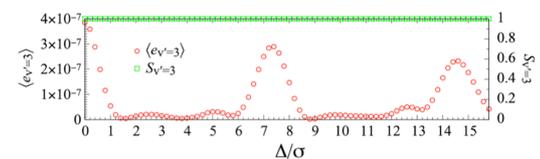


図6. 相関光子パルスによる励起された分子振動電子状態の準位数のパルス遅延時間依存性. □は選択性 S , ○は励起された準位数である。

図7は分子内部転換に関する数値計算結

果の1つであり、従来のレーザーパルスと相関光子パルスの入力光に対する振動電子状態励起の内部転換ダイナミクスを比較したものである。縦軸は光子対の入射時間に対応し、横軸は分子を構成する原子核間距離である。解析結果から、相関光子パルスは従来のレーザーパルスとは全く異なる分子振動電子波束を励起することが分かる。

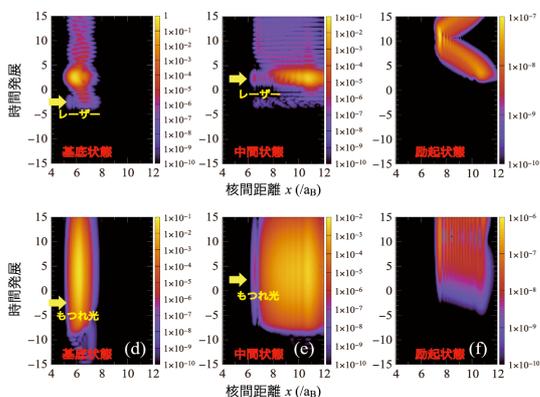


図7. 分子内部転換のダイナミクス. 上図: レーザー光誘起. 下図: 相関光子誘起.

図8は更に相関光子の相関を制御して、同時性をもつ相関光子と時間的なもつれをもつ相関光子の2種類を形成し、2光子間のパルス遅延を導入することで、内部転換過程の効率を解析したものである。 Δ は2光子間の時間遅延であり、 σ は入射光子のパルス幅である。分子内部転換を特徴付ける振電結合エネルギー V が小さな分子系(上図)では、時

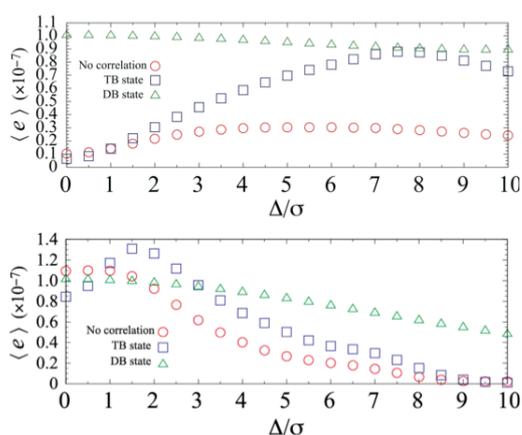


図8. 分子内部転換の2光子間パルス遅延時間依存性. 上図: 振電結合エネルギー V が小さな分子系. 下図: 振電結合エネルギー V が大きな分子系.

間もつれをもつ相関光子(図中の Δ)が最も効率よく内部転換を引き起こすことが分かった。一方、大きな V を実現する分子系(下図)では、同時性をもつ相関光子(図中の \square)が最も内部転換を効率良く引き起こすこと

が分かる。今回の計算で用いた分子系のパラメータでは、レーザー入射に比べ最大で4倍近い励起効率の増強が可能になることが分かった。

このように対象とする分子系によって内部転換を効率よく引き起こす相関光子状態が全く異なることが分かった。この結果は、局在プラズモンに単に量子相関を加味するだけでは、局在プラズモン場に置かれた分子の光反応過程を電場増強との相乗効果で高効率化することには繋がらない可能性を示唆しており、局在プラズモン場における量子相関の制御法の確立が必要であることを示唆した重要な結果である。

本研究の期間内では、局在プラズモンを介した相関2光子による光反応過程の詳細な研究までには至らなかったが、分子と相関光子のダイナミクスの解析とその制御法の確立、および局在プラズモンを介した2光子パルスの光子状態変化の解析により、今後の相関光子-局在プラズモン相互作用の研究に対して指標を与えられたことは大きな成果である。相関光子と局在プラズモンの相互作用の研究はまだ始まったばかりであり、本研究はそのマイルストーンになるものと期待できる。

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) Hisaki Oka
Two-photon process via internal conversion by correlated photon pairs
Physical Review A, 査読有, 85, 013403-1-7 (2012)
DOI: 10.1103/PhysRevA.85.013403
- (2) Hisaki Oka
Control of vibronic excitation using quantum-correlated photons
The Journal of Chemical Physics, 査読有, 135, 164304-1-5 (2011)
DOI: 10.1063/1.3654136

[学会発表] (計4件)

- (1) 岡 寿樹
局在プラズモンを介した量子もつれ光子対生成の理論
応用物理学会、2013年3月29日、神奈川工科大学
- (2) 岡 寿樹
相関光子による振動電子状態励起の準位数制御
日本物理学会、2012年3月26日、関西学院大学

- (3) 岡 寿樹
相関光子による分子内部転換の2光子過程
日本物理学会、2011年9月24日、富山大学
- (4) 岡 寿樹、
相関光子による電子状態の選択励起
応用物理学会、2011年8月29日、山形大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡 寿樹 (OKA HISAKI)
新潟大学・研究推進機構・准教授
研究者番号：00508806