

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610077

研究課題名(和文) アンテナ-ナノ構造量子結合系における新奇非線形光励起過程の研究

研究課題名(英文) Theoretical study of unconventional nonlinear excitation processes of quantum mechanically coupled antenna - nanostructure systems

研究代表者

石原 一 (Ishihara, Hajime)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60273611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、赤外微弱光によって、可視域で発光するナノ構造を高効率に反転分布させる新奇なナノシステムの可能性を独自の理論手法によって数値実証することを目的とした。金属構造と分子が量子結合する系を多重振動子としたモデル計算では、分子の反転分布が得られ、かつ上方変換的に発光が生じることが確認出来た。さらに具体的金属構造を想定した計算手法の開発に成功し、計算の結果、プラズモンアシストにより微弱光で反転分布が得られることが明らかになった。さらにそのような系が広がって複数存在する場合に超蛍光が発生することも独立なモデルで確認でき、当初の目的を達した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to theoretically demonstrate an unconventional nano-system with visible emission line that can be inversely populated by weak infrared irradiation. By employing the coupled oscillator model for the quantum mechanically coupled system with a metallic antenna and a molecule, we have confirmed the population inversion of the molecule and its up-converted luminescence. Then, we have succeeded in developing a new numerical method to take into account explicit spatial geometry of the metallic structures, and it has been clarified that an even weak pumping can generate the molecular population inversion if the plasmon-assisted process exists. Further, by using an independent model, we have demonstrated that the superfluorescence occurs when many such systems are dispersed in a region even if the area of the region is much wider than the light wavelength.

研究分野：光物性理論

キーワード：金属アンテナ 量子ドット ナノギャップ 超蛍光 エネルギー透過

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、金属微細構造や金属ナノギャップ近辺で数桁に渡って増強する光電場を用いた単一分子分光や高感度センサーなどの研究が盛んに行われていた。これらは金属構造による光アンテナ効果を基礎にしているが、一方で、本来金属アンテナは放射・散乱損失、及び強い吸収損失があり、また吸収体(発光体)が電場増強中心に近づきすぎるとクエンチング(消光)が起きるなど、原理的に不可避と考えられる散逸問題を抱えている。従来の研究では通常、金属アンテナで増強した光電場が分子や量子ドットなどに一方的に働きかける描像に基づいていたが、申請者はアンテナと吸収体(発光体)が量子力学的に結合することにより、そのような描像からは伺い知れなかった特異な微視的エネルギーフローが生じることを見いだしていた。また初等的モデルにより、本研究提案の柱である高効率な波長変換を伴う反転分布生成機構実現の可能性を明らかにしていた。本提案は、ナノアンテナ効果による太陽光捕集と申請者が独自に見いだしたアンテナでのエネルギー透過現象が基礎となっていた。

2. 研究の目的

太陽光を高効率に捕集し、これを高品質エネルギーとして利用する技術の開拓は持続型社会実現へ不可欠な要素である。本研究の目的は赤外微弱光によって、可視域で発光するナノ構造を高効率に反転分布させる新奇なナノシステムの可能性を独自の理論手法によって数値実証することである。基礎となる機構は申請者等が独自に見いだした、金属アンテナ-ナノ構造(量子ドット、分子)結合系の量子力学的干渉効果による特異な微視的エネルギーフローに基づく新しいタイプのエネルギー捕集機構である。目標とするナノシステムが実現すれば、赤外微弱光を高効率捕集して波長変換し、かつ高品質エネルギー流であるコヒーレント光を生成する画期的な赤外利用技術へ結びつく。また、学術的にも新しい光励起過程の研究へ道を拓くことになる。

3. 研究の方法

本研究では、背景誘電率を繰り込んだ Green 関数に基づき金属アンテナ、吸収体(量子ドット、分子)結合系を実際の構造を反映させた形でモデル化し、さらに光、金属、吸収体のセルフコンシステントな運動方程式を吸収体の反転分布が扱える非線形領域に拡張した計算手法を開発する。特長は、金属アンテナの誘電率を繰り込んだ Green 関数を離散双極子近似(Discrete Dipole Approximation: DDA)の手法を用いて数値的に導入する点にある。このように開発した数値的手法に基づいて、光-金属、(局在プラズモンを媒介にした)金属-吸収体の結合パラ

メーターを仮定せずとも、構造や離調に応じて自動的に導入される形にし、構造や離調の設計に基づいて吸収体反転分布がどのような性能で実現するかを調べ、コヒーレント光源として機能するナノシステムのデザインに結びつける。

4. 研究成果

25年度は以下の研究実績があった。

(1)任意形状の金属構造体と吸収体の混在する系におけるポピュレーションや発光をグリーン関数法と離散双極子近似(DDA)を用いて非線形応答まで含め計算する手法の開発に成功した。

(2)線形応答の範囲で上記 DDA の離散セルの多段階分割により計算時間を短縮化する手法の開発に成功した。

(3)光アンテナなどの補助系と分子が結合した系を二準位振動子の結合モデルとして非線形応答まで含めた解析を行い、上方変換的な反転分布が生じ、さらに発光が得られることを明らかにした。

(4)遅延効果を含む超蛍光計算の定式化が完成し、上記上方変換的反転分布が発生した場合の配列系超蛍光の計算準備が出来た。

26年度は以下の研究実績があった。

(5)任意形状の金属構造による光アンテナと分子が相互作用する系に対して、反転分布が生じる程度の強い非線形応答を、分子のマスター方程式と金属構造を含む Green 関数と背景場を求める離散双極子近似を融合させることにより成功し、二準位分子のみならず、三準位分子まで含めて反転分布生成条件を調べた。その結果、典型的色素分子において、金属ナノギャップ近辺では通常の場合に比べ数桁弱い光で十分な反転分布が得られることが明らかになり、さらにその場所依存性や、周波数依存性などを詳細に調べた。

(6)金属アンテナと分子の結合系を結合振動子モデルで表す手法においては、アンテナの非線形性を取り入れるため、三準位系としたモデルに対して計算を行い、金属構造が実験で報告される程度の非線形性を示す場合にも反転分布が得られることを明らかにした。さらに分子の数を複数にする計算手法を開発し、アンテナと結合した系の超蛍光発光の計算準備を整えた。

(7)量子ドットが空間的に広がって配置して光の異なる位相点に存在する場合の超蛍光の計算手法を開発し、自由空間で広がって配置された場合と、共振器中で広がって配置された場合の計算を実際に行い、前者では有意

な超蛍光が、また後者では非常に増強された超蛍光が発現することを明らかにした。この結果と上記(5)(6)で得られた結果を総合し、金属アンテナ-分子結合系での超蛍光発生の可能性を、実験における試料配置の具体的提案を含めた形で示すことが出来たと言える。

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9件)

. R. Hata, N. Yokoshi, H. Ajiki and H. Ishihara, Up-Converted Luminescence of a Two-Level Molecule with Population Inversion, Journal of Physical Society of Japan, 有, 83, 093401(1-4), 2014, URL:<http://dx.doi.org/10.7566/JPDJ.83.093401>

.Y. Osaka, N. Yokoshi, M. Nakatani and H. Ishihara, Enhanced up-conversion of entangled photons and quantum interference under localized field in nanostructures, Physical Review Letters, 有, 112, 133601(1-5), 2014 DOI:10.1103/PhysRevLett.112.133601

.M. Takase, H. Ajiki, Y. Mizumoto, K. Komeda, M. Nara, H. Nabika, S. Yasuda, H. Ishihara and K. Murakoshi, Selection-rule breakdown in plasmon-induced electronic excitation of an isolated single-walled carbon nanotube, Nature Photonics, 有, 7, 550-554, 2013 DOI:10.1038/nphoton.2013.129

.S. Uryu, H. Ajiki and H. Ishihara, Model of finite-momentum excitons driven by surface plasmons in photoexcited carbon nanotubes covered by gold metal films, Physical Review Letters, 有, 110, 257401, 2013 DOI:10.1103/PhysRevLett.110.257401

.G. Tei, M. Nakatani and H. Ishihara, Strategy of ring-shaped aggregates in excitation energy transfer for removing disorder-induced shielding, New Journal of Physics, 有, 15, 063032, 2013 DOI:10.1088/1367-2630/15/6/063032

. M. Nakatani, A. Nobuhiro, N. Yokoshi and H. Ishihara, Model of the photoexcitation processes of a two-level molecule coherently coupled to an optical antenna, Physical Chemistry Chemical Physics, 有, 15, 8144-8150, 2013 DOI:10.1039/c3cp43834a

. A. Ishikawa, K. Osono, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, T. Torimoto and H. Ishihara, Theory for self-consistent interplay between light and nanomaterials strongly modified by metallic nanostructures, Physical Chemistry Chemical Physics, 有, 15, 4214-4225, 2013 DOI:10.1039/C2CP43442C

.T. Yano, M. Nakatani, K. Osono and H. Ishihara, Energy Transparency of an Antenna-Molecule Coupled System by a Single-Photon Incidence, The Journal of Physical Chemistry C, 有, 117 (6), 2559-2566, 2013 DOI:10.1021/jp306347f

.T. Takahashi, A. Kudo, S. Kuwabata, A. Ishikawa, H. Ishihara, Y. Tsuboi and T. Torimoto, Plasmon-Enhanced Photoluminescence and Photocatalytic Activities of Visible-Light-Responsive ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry C, 有, 117 (6), 2511-2520, 2013 DOI:10.1021/jp3064257

[学会発表](計41件)

. 保科政幸、余越伸彦、石原一、金属光アンテナ 分子結合系を利用した微弱光励起による分子反転分布の形成、日本物理学会・2015年春季大会、2015年3月21日、早稲田大学(東京都新宿区)

. 松田拓也、矢野嵩格、石原一、量子干渉効果による金属-誘電体多層薄膜構造のエネルギー透過現象、日本物理学会・2015年春季大会、2015年3月21日、早稲田大学(東京都新宿区)

. 畑遼介、村田直紀、石原一、光アンテナ分子結合系における Fano 共鳴から Rabi 分裂への分子発光特性の変化、日本物理学会・2015年春季大会、2015年3月23日、早稲田大学(東京都新宿区)

. 余越伸彦、石原一、二重量子ドットにおける光学禁制励起と量子状態生成、日本物理学会・2015年春季大会、2015年3月23日、早稲田大学(東京都新宿区)

. 逢坂良樹、余越伸彦、中谷正俊、石原一、局在増強電場下での量子干渉効果と高効率 2 光子上方変換、第 62 回応用物理学関係連合講演会、2015年3月13日、東海大学(神奈川県平塚市)

. 石原一、光アンテナ効果による分子励起過程の制御と新奇光機能の創出、「メタマテリアル 第 187 委員会」平成 26 年度第 3 回委員総会・研究会、2014年12月19日、機

械振興会館 (東京都港区)

. 畑遼介、余越伸彦、安食博志、石原一，非調和光アンテナ系と結合した二準位分子の励起過程と発光特性，第25回光物性研究会，2014年12月13日，神戸大学(兵庫県神戸市)

. 保科政幸、余越伸彦、石原一，金属光アンテナと結合した3準位分子のポピュレーション解析，第25回光物性研究会，2014年12月13日，神戸大学(兵庫県神戸市)

. 石原一，光アンテナによる分子励起過程の制御，第24回(平成26年度)日本赤外線学会研究，2014年11月27日，大阪府立大学(大阪府堺市)

. 畑遼介、余越伸彦、安食博志、石原一，アンテナ分子結合系のエネルギー透過現象における出力特性，日本物理学会・2014年秋季大会，2014年9月10日，中部大学(愛知県春日井市)

. 逢坂良樹、余越伸彦、石原一，金属ナノ周期構造がもたらす電場増強特性の解析，日本物理学会・2014年秋季大会，2014年9月10日，中部大学(愛知県春日井市)

. R. Hata, N. Yokoshi, H. Ajiki and H. Ishihara, Up-Converted Photoemission Activity of a Two-Level Molecule with Population Inversion, Physics of Quantum Information Processing (PQIP), 2014年8月26日, Sigma Hall Osaka University(大阪府豊中市)

. Y. Osaka, N. Yokoshi and H. Ishihara, Induced correlation between distant molecules nearby two-dimensional metal nano block array, the International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials 2014 (ICOOPMA), 2014年7月28日, Leeds, UK(イギリス)

. 余越伸彦，金属アンテナを利用した分子の高効率非線形励起，第5回電気学会光エネルギー応用技術調査専門委員会，2014年6月24日，大阪産業大学(大阪府大阪市)

. N. Murata, Y. Mizumoto and H. Ishihara, Study of crossover between Fano resonance and Rabi splitting in an antenna-molecule coupled system, 1st Optical Manipulation Conference (OMC '14), 2014年4月23日, PacificoYokohama(神奈川県横浜市)

. R. Hata, N. Yokoshi, H. Ajiki and H. Ishihara, Luminescence activity of two-level molecule with population inversion, 1st Optical Manipulation

Conference (OMC '14), 2014年4月23日, PacificoYokohama(神奈川県横浜市)

. Y. Osaka, N. Yokoshi and H. Ishihara, Theoretical estimation of inter-molecule correlations nearby metallic nanostructures, 1st Optical Manipulation Conference (OMC '14), 2014年4月23日, PacificoYokohama(神奈川県横浜市)

. N. Yokoshi and H. Ishihara, Preparation of a two-excitation state in an antenna-coupled double quantum dot, 1st Optical Manipulation Conference (OMC '14), 2014年4月23日, PacificoYokohama(神奈川県横浜市)

. 村田直紀、水本義彦、石原一，分子配向性を考慮した金属アンテナ-分子結合系における光吸収，日本物理学会・2014年春季大会，2014年3月29日，東海大学(神奈川県平塚市)

. 畑遼介、余越伸彦、安食博志、石原一，非共鳴励起光による駆動 Jaynes-Cummings モデルの発光特性，日本物理学会・2014年春季大会，2014年3月27日，東海大学(神奈川県平塚市)

②1. 逢坂良樹、余越伸彦、石原一，金属ナノ構造を介した分子間相関についての理論的解析，日本物理学会・2014年春季大会，2014年3月29日，東海大学(神奈川県平塚市)

②2. R. Hata, H. Ajiki, N. Yokoshi and H. Ishihara, Up-Conversion of Photon Energy by 2-Level Molecule Coupled to Highly-detuned Nano-antenna, FIRST International Symposium on Topological Quantum Technology (FIRST 2014), January 29, 2014, Hongo Campus of the University of Tokyo(東京都文京区)

②3. 逢坂良樹、余越伸彦、中谷正俊、石原一，高効率な2光子上方変換を実現する複合量子系の設計指針，第24回光物性研究会，2013年12月14日，大阪市立大学(大阪府住吉区)

②4. 村田直紀、石原一，金属アンテナ-分子結合系におけるエネルギー透過と Rabi 分裂の関係についての考察，第24回光物性研究会，2013年12月14日，大阪市立大学(大阪府住吉区)

②5. S. Uryu, H. Ajiki and H. Ishihara, Interaction between excitons and surface plasmons in carbon nanotubes with gold nanostructures, December 16, 2013, Las Vegas, NV, (アメリカ)

②⑥.石原一, 吸えない光を吸わせる方法 - 単一分子で起こる光学禁制遷移 -, 2013 年 10 月 9 日, (社)高分子学会・高分子同友会(東京都中央区)

②⑦.石原一、水本義彦、安食博志、高瀬舞、保田諭、村越敬, 局在プラズモン励起における単層カーボンナノチューブの電子遷移選択則の破れ:理論, 日本物理学会・2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 28 日, 徳島大学(徳島県徳島市)

②⑧.村越敬、高瀬舞、安食博志、保田諭、水本義彦、石原一, 局在プラズモン励起における単層カーボンナノチューブの電子遷移選択則の破れ:実験, 日本物理学会・2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 28 日, 徳島大学(徳島県徳島市)

②⑨.瓜生誠司、安食博志、石原一, 金ナノ構造のプラズモン共鳴を用いたカーボンナノチューブの光励起, 日本物理学会・2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 25 日, 徳島大学(徳島県徳島市)

③⑩.村田直紀、水本義彦、石原一, 金属アンテナ-分子結合系におけるエネルギー透過とラビ分裂の関係についての考察, 日本物理学会・2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 27 日, 徳島大学(徳島県徳島市)

③⑪.畑遼介、余越伸彦、安食博志、石原一, 結合モード駆動時における補助系に接続された二準位系の非線形光学応答, 日本物理学会・2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学(徳島県徳島市)

③⑫.余越伸彦、石原一, 金属アンテナ-2 量子ドット結合系における断熱的非線形励起, 日本物理学会・2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学(徳島県徳島市)

③⑬.R. Hata, N. Yokoshi, H. Ajiki and H. Ishihara, Population Dynamics of Two-Level System with an Auxiliary System Driven with Coupled-Mode Frequency, The 12th Asia Pacific Physics Conference ASEPS3 The third Asia-Europe Physics Summit(APPC12), July 17, 2013, Makuhari Messe Chiba, (千葉県千葉市)

③⑭.R. Hata, N. Yokoshi, H. Ajiki and H. Ishihara, Control of Population Dynamics by Three-body Selfconsistent, The 10th Conference on Lasers and Electro-optics Pacific Rim, and The 18th Opto Electronics and Communications Conference/Pbotonics in Switching 2013(CLEO-PR & OECC/PS 2013) July 2, 2013, Kyoto International Conference Center(京都府京都市)

③⑮.Y. Osaka, N. Yokoshi, M. Nakatani and H. Ishihara, High-Efficient Two-Photon Up-Conversion in an Antenna-Molecule Complex System, The 10th Conference on Lasers and Electro-optics Pacific Rim, and The 18th Opto Electronics and Communications Conference/Pbotonics in Switching 2013(CLEO-PR & OECC/PS 2013) July 2, 2013, Kyoto International Conference Center(京都府京都市)

③⑯.N. Yokoshi and H. Ishihara, Flexible Nonlinearity in an Antenna-coupled Double Quantum Dot, The 10th Conference on Lasers and Electro-optics Pacific Rim, and The 18th Opto Electronics and Communications Conference/Pbotonics in Switching 2013(CLEO-PR & OECC/PS 2013) July 3, 2013, Kyoto International Conference Center(京都府京都市)

③⑰.石原一, 局在プラズモンが誘起する非従来型線形・非線形分子励起過程, 第 4 回プラズモニック化学シンポジウム, 2013 年 6 月 14 日, 東京工業大学(東京都港区)

③⑱.Y. Osaka, N. Yokoshi, M. Nakatani and H. Ishihara, Up-conversion dynamics of entangled-photons in a molecule coupled with an optical antenna, 14th Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures (PLMCN2013), May 29, 2013, Hersonissos Crete(ギリシャ)

③⑲.N. Yokoshi and H. Ishihara, Adiabatic nonlinear excitations in an antenna-coupled double quantum dot, 14th Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures (PLMCN2013), May 29, 2013, Hersonissos Crete(ギリシャ)

④⑰.R. Hata, N. Yokoshi, H. Ajiki and H. Ishihara, Study of population control by strongly coupled oscillators, The 7th International Conference on Nanophotonics / The 3rd Conference on Advances in Optoelectronics and Micro (ICNP/AOM2013), May 21, 2013, Hong Kong(中国)

④⑱.H. Ishihara, Photo-energy manipulation by antenna-molecule coupled systems, The 7th International Conference on Nanophotonics / The 3rd Conference on Advances in Optoelectronics and Micro (ICNP/AOM2013), May 22, 2013, Hong Kong(中国)

6 . 研究組織
(1)研究代表者

石原 一 (ISHIHARA, Hajime)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：60273611

(2) 連携研究者

余越 伸彦 (YOKOSHI, Nobuhiko)
大阪府立大学・工学研究科・助教
研究者番号：90409681