

称号及び氏名 博士（工学） 白木 啓文

学位授与の日付 令和 5 年 3 月 31 日

論 文 名 「Novel many-body correlation mechanism of
superfluorescence explored by design of the environment
(環境デザインによって探る超蛍光の新たな多体相関機構)

論文審査委員 主査 秋田 成司

副査 岡本 晃一

副査 戸川 欣彦

副査 石原 一

副査 余越 伸彦

論文要旨

超蛍光とは、高密度な量子発光体が反転分布状態にあるとき、それぞれの発光体からの放射場を介した相関により位相が同期し、自発的に協力発光する現象である。超蛍光には主に次の3つの特徴がある。(1)発光強度のピーク値が発光体の数 N の2乗に比例すること。(2)超蛍光の発光のパルス幅が $1/N$ に比例すること。(3)発光にコヒーレンスや指向性が存在することである。これらの特徴から、近年光学の分野において新たな超短パルスコヒーレント光源への応用が可能として注目されており、超蛍光の特徴的な発光特性が発現する機構制御に向けた研究が展開されている。超蛍光研究の歴史は長く、実験において最初に観測されたのは1973年のHFによる実験である。それ以降も、CsやRb、Heなど気体系での多くの実験報告がされた。固体系においても、KCl結晶中の不純物により初めて観測され、それから半導体や量子ドットなどからの観測も報告された。特に近年においては、2018年にペロブスカイト量子ドットを用いた超蛍光の観測が報告されたことで、ペロブスカイト系による研究が盛んに行われている。2022年には室温下での超蛍光の観測も報告された。ペロブスカイト量子ドットは、そのサイズや組成を変えることで光学特性を変えることが出来るため、超蛍光の光源へ向けた材料として期待されている。さらに、超蛍光における発光体同士の相関をより促進させるために、ペロブスカイト量子ドットの自己組織化による配列構造が注目されている。その配列によって、超格子構造に共振器効果を取り入れる、金属ディスクなどと周期構造を形成するなど、空間的に広がりのある系での超蛍光が議論されている。

超蛍光の理論についても、R.H.Dickeの論文に端を発し、多数の研究がなされてきた。しかし従来の理論では、量子発光体の位置関係における自由度は詳しく取り扱

われておらず、全ての発光体が光の同一位相点に存在していると仮定する場合は主流であり、発光体の配置や、場を形成する環境の幾何学的構造が考慮される例はほとんどなかった。一方これに対し、申請者が所属する研究グループでは、環境となる誘電体の空間構造と、発光体の任意の位置関係を考慮できる超蛍光の理論が構築され、波長を越えたサイズスケールを持つ系の幾何学的構造によって相関効果自体をデザインする考え方が提唱された。

そこで本研究では、上記の研究を基に、環境構造や発光体の配置による新たな多体相関機構を探求してきた。結果として、個々の離散的な発光体の配置や、その周辺環境構造の形状や配置をデザインすることで、超蛍光が持つ特徴がどのように変化するのが明らかになってきた。これまでに、発光体や環境の幾何学的構造にまで踏み込んで個々の物質間の多体相関効果の制御を研究した例はほとんどない。微細な幾何学的構造を含む環境によって、超蛍光の空間特性が強く変調される新たな相関機構が開拓されれば、コヒーレント光源の応用へ向けた重要な理論的基盤になると期待される。

本論文では、超蛍光の持つ特徴である「発光強度」と「指向性」に焦点を当てた。発光強度については、発光体と金属微細構造の複合系における配置関係が発光強度をどのように増強するのかを明らかにした。さらに、構造の持つ対称性に注目することによって、キラリな相互作用が発光体同士の多体相関に与える影響を議論した。近年、分子キラリティーや、光渦、磁性における螺旋秩序など、多様な系のキラリティーとそれらの相関が重要な研究テーマとして様々な分野で研究されている。しかし、キラリティーを持つ環境が、分子間の相関を通じた協同現象にどのような影響を与えるかについては過去に研究例がない。もし、金属構造による増強効果も加われば、キラリ場の超蛍光は、新奇な円偏光光源やキラリ分子のセンシング技術など、多彩な応用が期待される。本論文では、キラリティーによる効果が純粋に議論出来る、螺旋状に配置された発光体と金属片の計算モデルを設計し、超蛍光によるキラリ選択的な増強効果を議論した。多体相関の発現を議論する基礎科学的観点からの新知見であると同時に、円偏光光源やキラリ物質のセンサーなどの応用分野へもインパクトを与える結果である。

超蛍光の持つ指向性については、個々の発光体の間隔が与える影響についての議論を行った。超蛍光の発光は、楕円状に励起した場合にその長軸方向へ強く現れることは知られているが、個々の発光体の配置によってそれがどのように変化するのかについては明らかになっていない。特定の実験状況をモデル化する代わりに、数十のエミッターの数と配置を変化させるトイモデルを設定し、超蛍光の方向性を定性的に議論した。そして、実験で示唆されているように発光体配列の長軸に向かう強い指向性が生じることを初めて明らかにした。さらに、発光体間隔を最適化することで、発光体同士の干渉により長軸から少しずれた方向に強い指向性が現れることも分かった。この結果は、発光体間の位相シフトを考慮し、それらの干渉を利用することで発光体集団の同期を最大化できることを示している。

さらに、超蛍光の特徴的な発光の新たな応用へ向けて、超蛍光の発光がもたらす光圧についても議論した。これまでに議論してきた、強く増強された発光や、制御された発光の指向性によって、発光体自身にも特定の方向へ強い力が働く可能性を検討

した。本論文では、超蛍光による光圧や発光体の運動に超蛍光の持つ特徴がどのように現れるのかに加え、発光体としてどのような物質系であればその効果が顕著に現れるのかについての提案も行った。

本論文では、これらの研究成果を以下の6章にまとめた。

第1章では本研究の背景と目的についてまとめた。

第2章では、本研究で用いた超蛍光の計算理論についてまとめた。基礎とした論文では環境構造の情報を解析的に取り入れているため、球や無限平面といった対称性の良い系しか扱うことが出来なかった。そこで、本論文では数値的手法によりそれを取り込めるように理論を拡張し、具体的計算への突破口を開いた。指向性に関しても、超蛍光の発光電場の空間分布を計算することが出来ない本理論の制約を克服すべく、検出器と見立てた発光体を加えることによって指向性を評価可能とした。さらに、新たに取り組む光圧に対しても、各発光体の運動量を導入し、正準方程式から各発光体にかかる力を計算出来るよう理論を拡張した。

第3章の前半では金属微細構造による発光強度の増強について議論した。金属ナノギャップを用いた系において、超蛍光による多体相関の形成と増強電場をもたらすパーセル効果による自然放出レートの増加がどのように競合しているのかを明らかにした。複数のギャップ用いた計算系で、より多数の発光体を扱うことが可能となることも示している。後半では、螺旋状に配置された発光体と金属構造によるキラリ選択的な発光増強について議論した。発光強度だけでなく、個々の発光体同士の相関や発光体近傍に形成される偏光分布などについても計算を行った。それらの結果から、2つの螺旋構造が持つキラリティーが、発光体同士の多体相関の形成過程にどのように影響してキラリ選択的な増強が生まれたのかを明らかにした。

第4章では、発光体間隔に着目して超蛍光の指向性を議論した。遺伝的アルゴリズムを活用して指向性が最適化される発光体間隔を計算し、その間隔においてどのような相関が強い指向性をもたらすのかを議論している。発光体の数、発光体を配置する場所の数などを変えた場合に最適化された間隔がどのように変化するのかも調べた。発光体間隔に揺らぎを与えた場合の計算も行い、計算結果の現実性についても議論している。

第5章では、超蛍光による光圧と、その光圧によって発光体にどのような運動が起きるのかについて議論した。4章で議論した、超蛍光の指向性に対する発光体間隔の依存性が、超蛍光による光圧においても現れてくることを明らかにした。一般には、超蛍光の持つ発光のパルス幅が $1/N$ に比例するため、発光体数の増加によって発光体に光圧が作用する時間も同様に短くなる。そのため、運動を効率よく誘起できる系をうまく選択する必要がある。そこで本研究では、NVセンターを含んだナノダイヤモンドを想定し、超蛍光が持つ特徴が発光体の運動に強く現れるモデルを提案した。さらに、計算に用いた種々の条件と実験で報告されている系の比較を行い、モデルの現実性についても議論した。また、Heガスを想定し、超蛍光による拡散と光マニピュレーションによる凝集を繰り返すことで実現される人工的な振動系などのアイデアについて議論した。

最後に第6章では、以上の成果について総括し、展望を述べた。

審査結果の要旨

本論文は、発光体の幾何学的配置の自由度、及び発光体同士の相関を媒介する輻射場の空間構造を制御することで、発光体同士の同期的現象である超蛍光を尖鋭化させる物理機構を研究したものである。従来の超蛍光の理論は、発光体が輻射場の同一位相点に存在することを前提にしていたが、本研究では、特に金属ナノ構造を配置した環境下で発光体が分散配置された場合や、発光体が異方的に配置された場合の超蛍光を理論的に研究し、蛍光における著しい増強機構や異方性の発現機構を明らかにした。具体的には（１）環境としての任意の誘電構造がある場合での超蛍光の数値計算技法の開発、（２）金属ナノ構造による局在増強電場をもたらす超蛍光の増強効果とキラル選択的な増強機構の提案、（３）発光体の配置による超蛍光の異方性発現機構の解明、（４）分散発光体が超蛍光を起こした際の光圧現象の研究、を行った。得られた主な結果は、以下の項目に要約できる。

（１）所属グループで、発光体が、波長を越えたスケールで構造のある誘電環境中に分散した系の超蛍光を記述する理論が開発されていたが、これを任意の空間構造を持つ誘電環境の場合に適用できるよう、離散双極子近似に基づく数値的計算手法を開発した。

（２）上記理論を用いて金属のナノ構造近傍に分散された発光体の超蛍光を調べ、局在表面プラズモン共鳴が発光体間の相関効果を増強し、超蛍強度増強とパルスの短時間化が数桁のオーダーで起こることを明らかにした。さらにキラル形状に配置された金属ナノ構造中に、おなじく発光体がキラル配置された系の超蛍光を調べ、キラル選択的協同現象の存在を始めて明らかにした。

（３）発光体を光の波長スケールで配列させた場合、配列方向へ向いた異方的な超蛍光が起こる機構を明らかにした。特に、有限の配列の長さ、配列間隔、光の半波長からのズレが発光の異方的にどのような影響を与えるかを詳細に論じ、これまで機構の詳細が明かでなかった超蛍光の異方的発光の機構解明に寄与した。

（４）発光体が光の波長程度の間隔で配置された場合に、超蛍光がどのような光圧現象を生じるかを調べた。光圧は光が物質に及ぼす力であるが、超蛍光発生時に起こる光圧はこれまで議論されたことがなかった。本研究では、配列した個々の粒子にかかる光圧を計算し、巨視的なレベルでその運動が観測できる可能性を論じた。

以上の成果は、環境や発光体の幾何学的デザインにより超蛍光を自在に制御し、これを応用する技術に結びつける成果であると評価できる。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識とを有することを証したものである。