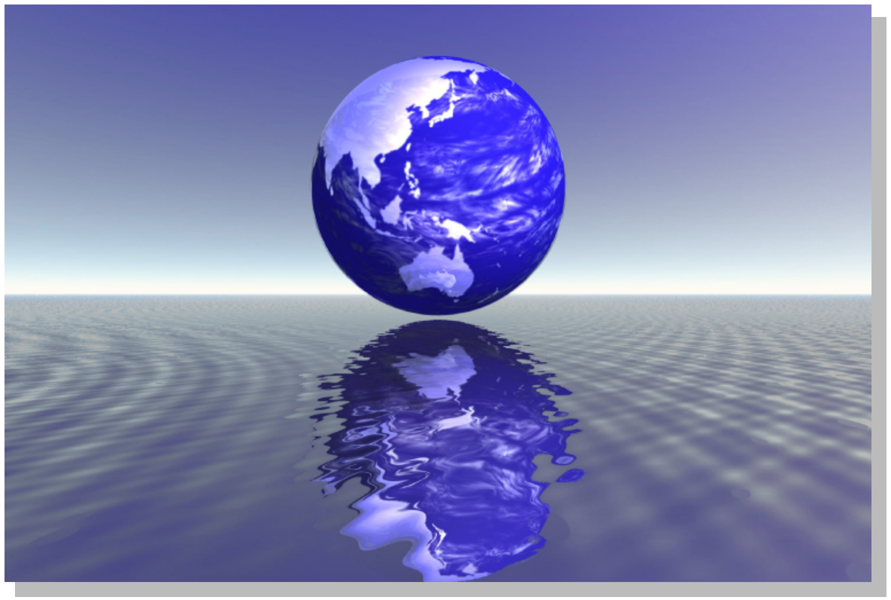
2015.7.30　ぎふ長良川温泉ホテルパーク

第60回　物性若手夏の学校　集中ゼミ

光で操るナノ物質の ミクロとマクロ

大阪府立大学 大学院工学研究科

石原　一



- ミクロな現象の記述を考える際にはマクロな事情はあらわには考えない。

バルクの境界条件

光の長波長近似

- マクロな現象の記述を考える際にはミクロな事情はあらわには考えない。

各種の感受率（誘電率、透磁率. . . ）

⇩

階層的定式化の成功

ナノ構造の登場 ⇩ 局在電場構造の登場

？

話の流れ

微視的な光学応答の基礎

- 非局所的な光学応答と長波長近似の破れ

光で操るナノ物質のミクロな状態

- 局在電場による遷移選択則の破綻
- 光エネルギー透過と微弱光非線形応答

光で操るナノ物質のマクロな運動

- ナノ物質の選択的光マニピュレーション
- 非線形光学効果による光マニピュレーション

微視的な光学応答の基礎

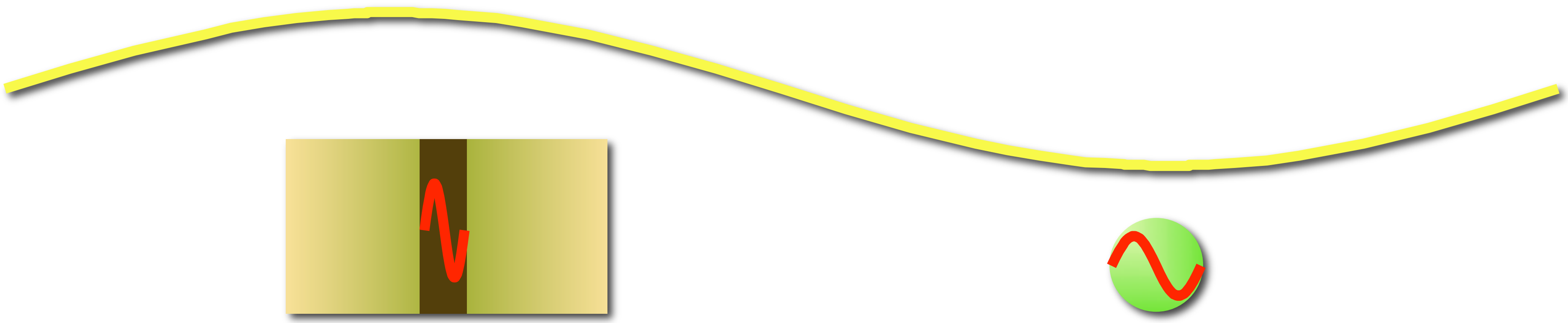
光と物質の相互作用

光の波、物質の波

光　　　　　　. . . . . 波動

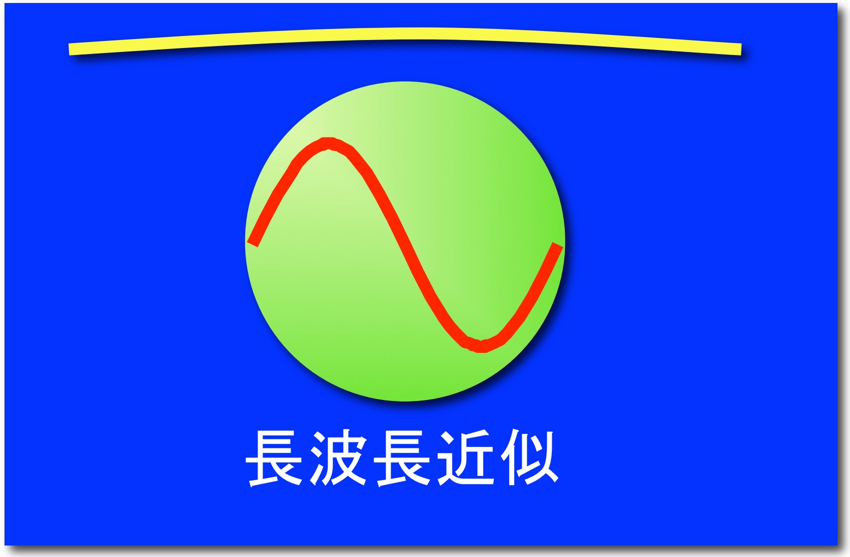
物質中の電子、素励起　　. . . . . 波動

光波長　　>>　　量子力学的波動の広がり



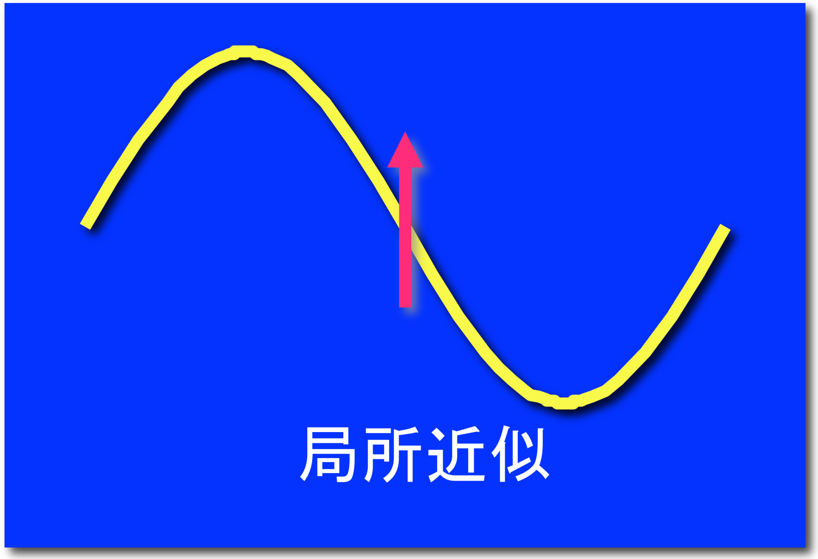
光の波、物質の波

量子力学的空間構造に着目



ナノ構造の閉じ込め電子状態

光の空間構造に着目



共振器，フォトニック結晶，メタマテリアル

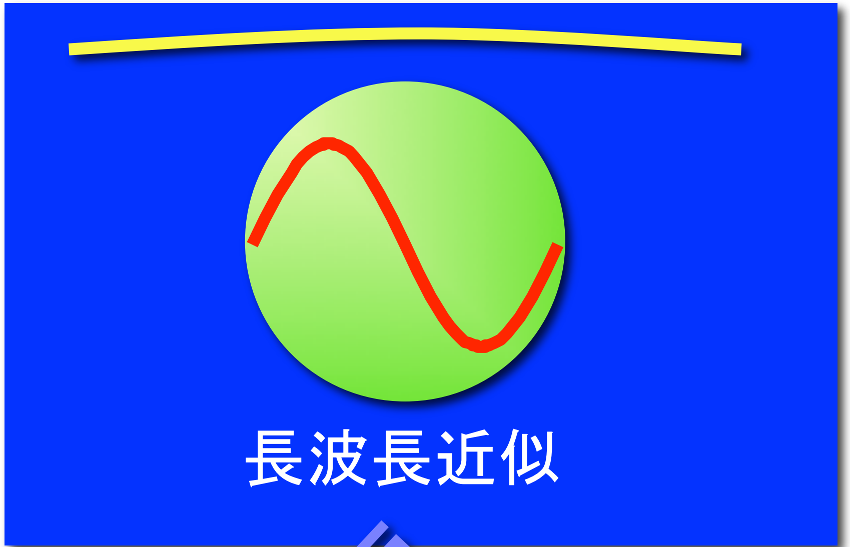
$$P = \underline{\chi}\,\underline{E}$$

Microscopic ***Macroscopic***

階層的アプローチ

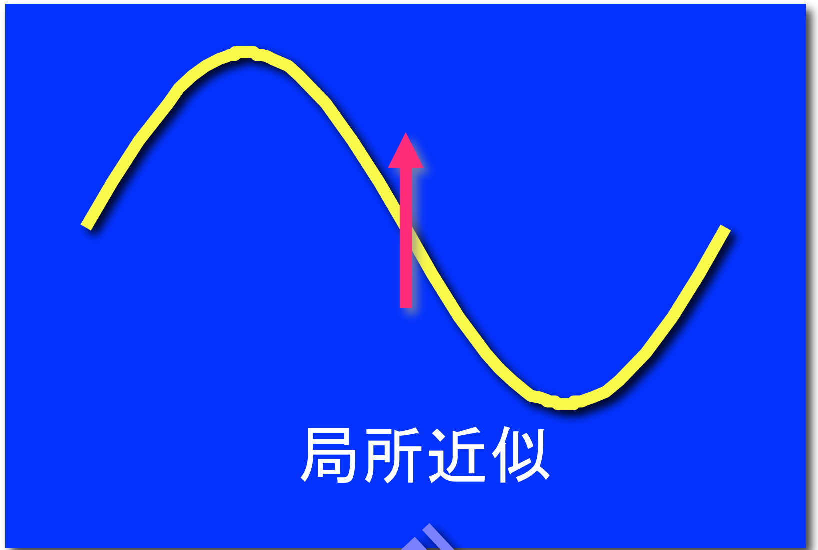
光の波、物質の波

量子力学的空間構造に着目

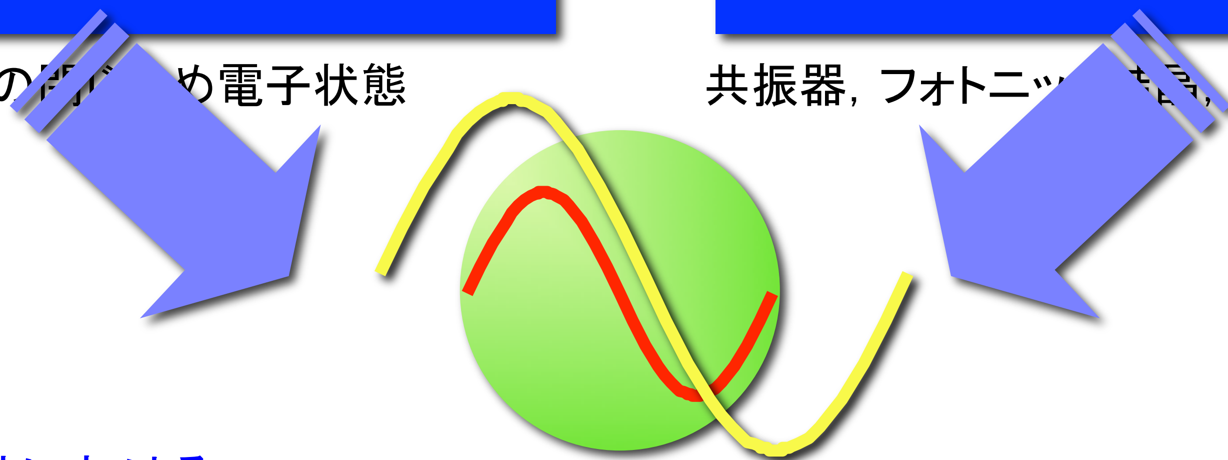


ナノ構造の閉じこめ電子状態

光の空間構造に着目



共振器，フォトニック結晶，メタマテリアル

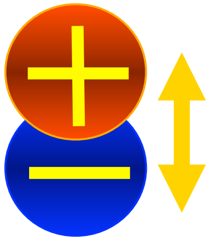


光と物質波動における
空間的自由度のインタープレイ

非従来的光学効果

光学応答の古典的モデル

振動分極



復元力の働くバネと見たてる。
Lorentzの調和振動子モデル

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} + m_0 {\omega_0}^2 x = eE \cos \omega t$$

xについての微分方程式を解く

$$x = \frac{e}{m_0} \frac{E}{{\omega_0}^2 - \omega^2} \cos \omega t$$

$P = Nex$ より（N : 単位体積あたりの電子数）

$$P = \frac{Ne^2}{m_0} \frac{1}{{\omega_0}^2 - \omega^2} E \cos\omega t = \chi E \cos\omega t$$

$$\chi = \frac{Ne^2}{m_0} \frac{1}{{\omega_0}^2 - \omega^2}$$

光学感受率

固有振動数に共鳴する周波数の光で強く振動

光学応答の量子論的モデル

2準位原子の誘起分極

$$\mathcal{H} = \underline{\mathcal{H}_0} + \underline{\mathcal{H}_\mathrm{I}}$$

原子のハミルトニアン　　光との相互作用

$$\{\varepsilon_\mathrm{s}, \varphi_\mathrm{s}\}, \quad \{\varepsilon_\mathrm{p}, \varphi_\mathrm{p}\}$$

基底状態s-軌道、励起状態p-軌道

$$\mathcal{H}_\mathrm{I} = -exE\cos\omega t$$

電場の空間構造は無視

摂動により基底状態に励起状態が混じる

$$\Psi = c_\mathrm{s}\varphi_\mathrm{s} + c_\mathrm{p}\varphi_\mathrm{p}$$

誘起分極の期待値

$$\langle\hat{P}\rangle = Ne\int \Psi^* x \Psi d = Ne\int (c_\mathrm{s}\varphi_\mathrm{s} + c_\mathrm{p}\varphi_\mathrm{p})^* x (c_\mathrm{s}\varphi_\mathrm{s} + c_\mathrm{p}\varphi_\mathrm{p}) d$$

$$= Ne\left(c_\mathrm{s}^* c_\mathrm{p} x_\mathrm{sp} + \mathrm{c.c.}\right)$$

$$x_\mathrm{sp} = \int \varphi_\mathrm{s}^* x \varphi_\mathrm{p} d$$

光学応答の量子論的モデル

摂動により展開係数　c_s, c_p を求め、$\langle \hat{P} \rangle$ を整理

$$\langle \hat{P} \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{Ne^2 |x_{ps}|^2 2\omega_{ps}}{\omega_{ps}{}^2 - \omega^2} E\cos \omega t$$

$$f = \frac{2m_0\omega_{ps}}{\hbar} |x_{ps}|^2$$

振動子強度

$$\langle \hat{P} \rangle = \frac{Ne^2}{m_0} \frac{f}{\omega_{ps} - \omega^2} E\cos \omega t$$

$$\chi = \frac{Ne^2}{m_0} \frac{f}{\omega_{ps}{}^2 - \omega^2}$$

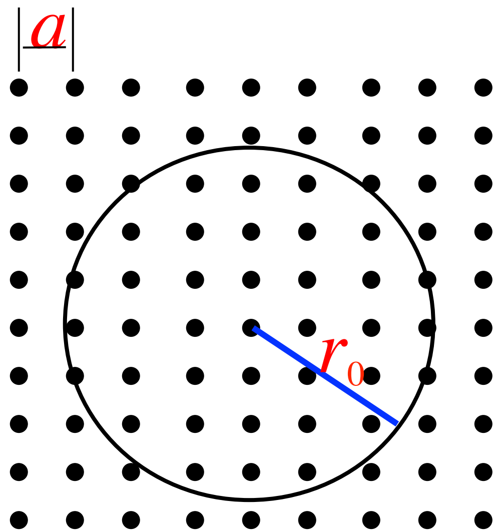
古典論と違い、振動子としての強さが波動関数から計算できる

固体の光学応答

巨視的記述

電場の微視的スケールでの変化は観測量に反映されないと仮定。

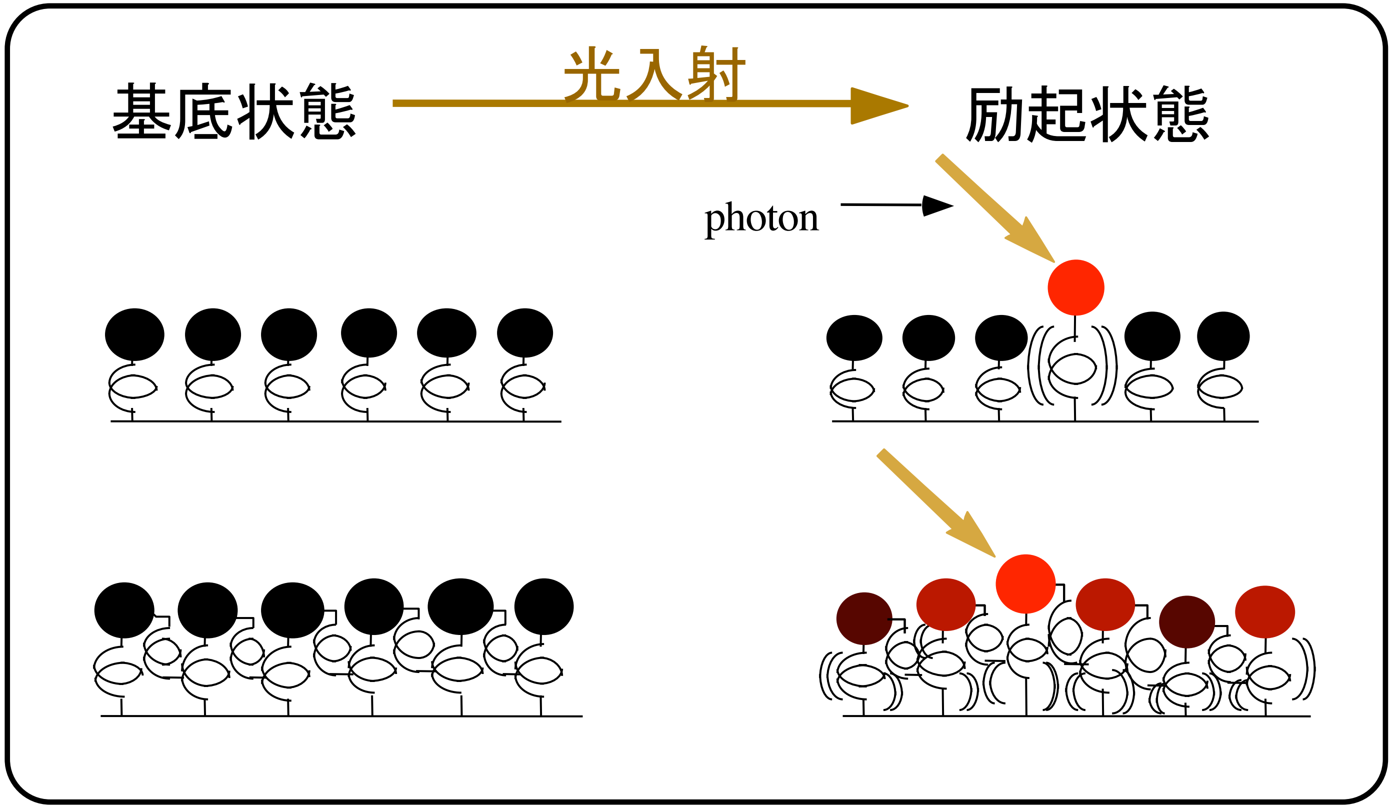
単位胞よりは十分大きく、光波長スケールよりは
十分小さい領域で平均化された量を扱う。



$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\mathbf{E}^{\mathrm{micro}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')f(\mathbf{r}')$$

$$\int d\mathbf{r}f(\mathbf{r})=1$$

原子間の相互作用がある場合



$$\cancel{\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r},\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r})}$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}'\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}')$$

非局所的な応答

ミクロな座標

微視的記述

二準位原子の感受率

$$\chi = \frac{Ne^2}{m_0}\frac{f}{\omega_{ps}{}^2-\omega^2} \qquad \left(f = \frac{2m_0\omega_{ps}}{\hbar}|x_{ps}|^2 \right)$$

$$\frac{Ne^2 2\omega_{ps}}{\hbar}\frac{x_{ps}^* x_{ps}}{\omega_{ps}{}^2-\omega^2} \Rightarrow \frac{Ne^2}{\hbar}\left(\frac{x_{ps}^* x_{ps}}{\omega_{ps}-\omega}+\frac{x_{ps}^* x_{ps}}{\omega_{ps}+\omega}\right) \Rightarrow \frac{\left(\sqrt{N}ex_{ps}^*\right)\left(\sqrt{N}ex_{ps}\right)}{\hbar\omega_{ps}-\hbar\omega}$$

線形感受率の一般化　（微視的・非局所的感受率）

場所の関数としての分極P(r)の期待値を求めて. . .

$$\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) = e\sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\mathbf{r}_i \qquad H' = -\int \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$\boxed{\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}')}$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) = \int d\mathbf{r}'\boxed{\sum_\lambda \frac{\rho_\lambda(\mathbf{r})\rho_\lambda{}^*(\mathbf{r}')}{E_\lambda-\hbar\omega-i\Gamma}}\mathbf{E}(\mathbf{r}',\omega) = \sum_\lambda \frac{\int d\mathbf{r}'\rho_\lambda{}^*(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}',\omega)}{E_\lambda-\hbar\omega-i\Gamma}\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \sum_\lambda X(\omega)\rho_\lambda(\mathbf{r})$$

$\rho_\lambda(\mathbf{r})$ ：誘起分極波の波動関数に比例　$\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \langle 0|\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})|\lambda\rangle$

Γ ：熱浴への散逸による緩和定数　E_λ ：固体の固有値、固有関数

微視的なMaxwell方程式

$$\left\{\nabla\times\nabla\times-\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\varepsilon_b\right\}\mathbf{E}(\mathbf{r})=4\pi\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\mathbf{P}(\mathbf{r})$$

$$\left\{\nabla\times\nabla\times-\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\varepsilon_b\right\}\mathbf{E}(\mathbf{r})=4\pi\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\underline{\int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}')}$$

Dyadic Green 関数を次のように定義すると（但し、**I** は単位Dyad）

$$\left\{\nabla\times\nabla\times-\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\varepsilon_b\right\}G(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)=4\pi\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\mathbf{I}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega)=\mathbf{E}_0(\mathbf{r},\omega)+\int d\mathbf{r}'G(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\mathbf{P}(\mathbf{r}',\omega)}$$

微視的な光学応答理論

誘起分極と内部電場の自己無撞着な運動

誘起分極

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},\omega) = \int d\boldsymbol{r}' \underline{\chi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega)}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}',\omega)$$

自己無撞着な関係

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r},\omega) + \int d\boldsymbol{r}' \underline{G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega)}\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}',\omega)$$

物質波動関数の
空間構造

光電場

輻射場の空間構造

微視的な光学応答理論

連立方程式の解法 K. Cho:*Optical Response of Nanostructures* (Springer 2003)

全輻射場 $\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r},\omega) + \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\mathbf{P}(\mathbf{r}',\omega)$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r},\omega) + \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) \int d\mathbf{r}'' \sum_\lambda \frac{\rho_\lambda(\mathbf{r}')\rho_\lambda^*(\mathbf{r}'')}{E_\lambda - \hbar\omega - i\Gamma} \mathbf{E}(\mathbf{r}'',\omega)$$

考えている基底で展開した誘起分極の成分を定義

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},\omega) = \int d\mathbf{r}' \sum_\lambda \frac{\rho_\lambda(\mathbf{r})\rho_\lambda^*(\mathbf{r}')}{E_\lambda - \hbar\omega - i\Gamma} \mathbf{E}(\mathbf{r}',\omega)$$

$$= \sum_\lambda \frac{\int d\mathbf{r}' \rho_\lambda^*(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}',\omega)}{E_\lambda - \hbar\omega - i\Gamma} \rho_\lambda(\mathbf{r}) = X_\lambda(\omega)\rho_\lambda(\mathbf{r})$$

$$X_\lambda(\omega) = \sum_\lambda \frac{1}{E_\lambda - \hbar\omega - i\Gamma} \int d\mathbf{r}' \rho_\lambda^*(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}',\omega)$$

Maxwell方程式を$X_\lambda(\omega)$の連立一次方程式に帰着

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega)=\mathbf{E}_0(\mathbf{r},\omega)+\int d\mathbf{r}'G(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\int d\mathbf{r}''\sum_\lambda\frac{\rho_\lambda(\mathbf{r}')\rho_\lambda^*(\mathbf{r}'')}{E_\lambda-\hbar\omega-i\Gamma}\mathbf{E}(\mathbf{r}'',\omega)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},\omega)=\mathbf{E}_0(\mathbf{r},\omega)+\int d\mathbf{r}'G(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\sum_\lambda X_\lambda(\omega)\rho_\lambda(\mathbf{r}')$$

$$X_\lambda(\omega)=\sum_\lambda\frac{1}{E_\lambda-\hbar\omega-i\Gamma}\int d\mathbf{r}'\rho_\lambda^*(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}',\omega)$$

両辺に $\rho_\lambda(\mathbf{r})$ を掛けて積分

$$(E_\lambda-\hbar\omega-i\Gamma)X_\lambda+\sum_\nu X_\nu A_{\lambda\nu}=X_\lambda^{(0)}$$

ただし、

$$X_\lambda^{(0)}=\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\rho_\lambda(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r})$$

$$A_{\lambda\nu}=-\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\rho_\lambda(\boldsymbol{r})\,G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega)\rho_\nu^*(\boldsymbol{r}')$$

微視的な光学応答理論

$$\left(E_\lambda - \hbar\omega - i\Gamma\right) X_\lambda + \sum_\nu X_\nu A_{\lambda\nu} = X_\lambda^{(0)}$$

$$X_\lambda^{(0)} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\rho_\lambda(\boldsymbol{r})\, \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r})$$

$$A_{\lambda\nu} = -\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\rho_\lambda(\boldsymbol{r})\, G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega)\rho_\nu^*(\boldsymbol{r}')$$

異なる準位間の相互作用が無視できるとき

$$X_\lambda = \frac{X_\lambda^{(0)}}{E_\lambda - \hbar\omega - i\Gamma + A_{\lambda\lambda}}$$

$A_{\lambda\lambda}$の実部はエネルギーのシフト、虚部は輻射寿命幅を与える

$$\mathrm{Im}[A_{\lambda\lambda}] \xrightarrow[\text{長波長近似}]{} \propto \left| \int d\mathbf{r}\rho_\lambda(\mathbf{r}) \right|^2$$

微視的な光学応答理論

$$\left(E_\lambda - \hbar\omega - i\Gamma\right) X_\lambda + \sum_\nu X_\nu A_{\lambda\nu} = X_\lambda^{(0)}$$

$$X_\lambda^{(0)} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\rho_\lambda(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r})$$

$$A_{\lambda\nu} = -\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\,\rho_\lambda(\boldsymbol{r})\,G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}';\omega)\,\rho_\nu^*(\boldsymbol{r}')$$

物質波動関数の空間構造

輻射場の空間構造

$$\boxed{(S)X = X^{(0)}}$$

$$\det(S) = 0$$

複素固有周波数 $\{\Omega_\lambda\}$

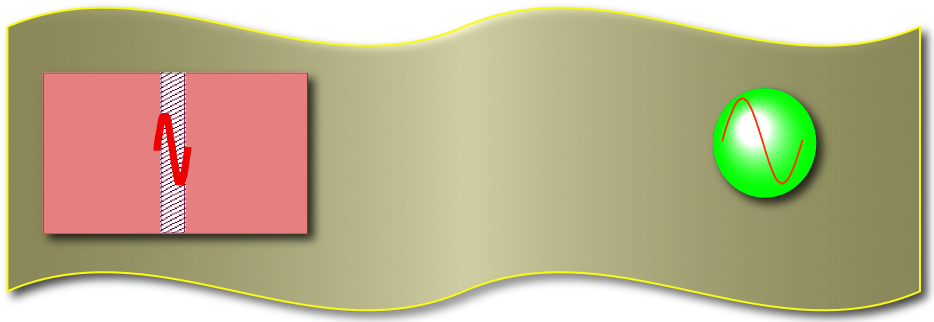
$\mathrm{Re}[\Omega_\lambda]$ 輻射シフトを含む実部　　$\mathrm{Im}[\Omega_\lambda]$ 輻射幅

X は $\mathrm{Re}[\Omega_\lambda]$ で共鳴増大

長 波 長 近 似

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}') = \sum_{\lambda} \frac{\rho_{\lambda}^{*}(\mathbf{r})\int d\mathbf{r}'\rho_{\lambda}(\mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}')}{E_{\lambda} - \hbar\omega - i\Gamma}$$

量子力学的分極波の広がり $\ll$ 光の波長



電場E(r)の空間変化が波動関数の広がりの範囲内で無視できるとき

電場を積分の外へ

$$\Rightarrow \sum_{\lambda} \frac{\rho_{\lambda}^{*}(\mathbf{r})\int d\mathbf{r}'\rho_{\lambda}(\mathbf{r}')}{E_{\lambda} - \hbar\omega - i\Gamma}\mathbf{E}(\mathbf{R})$$

平均化

マクロな座標を持つ外場

波動関数が広がる領域で平均化

$$\Rightarrow \sum_{\lambda} \frac{\beta_{\lambda}}{E_{\lambda} - \hbar\omega - i\Gamma}\mathbf{E}(\mathbf{R}) \equiv \chi(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{R})$$

振動子強度に比例した量

$$\beta_{\lambda} = C\left|\int d\mathbf{r}\rho_{\lambda}(\mathbf{r})\right|^{2}$$

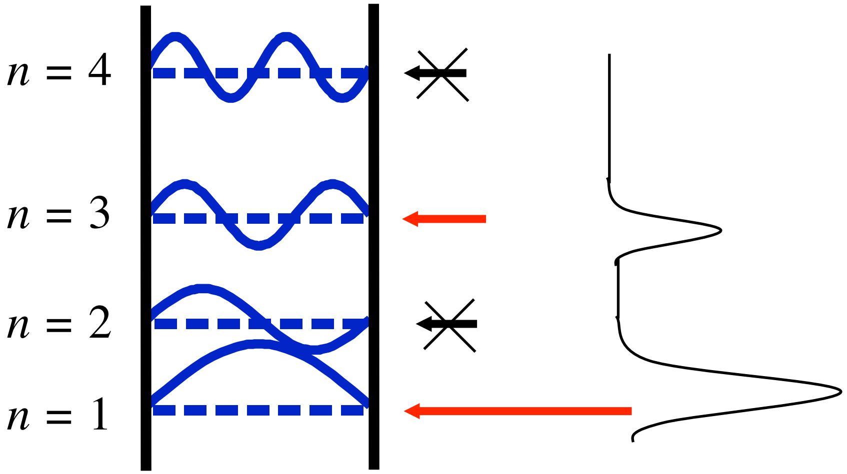
積分体積に依存

長波長近似における遷移の選択則

量子力学的分極波の広がり << 光の波長

長波長近似 *Long-wavelength approximation(LWA)*

長波長近似下の選択則



空間構造の緩やかな最低準位が最も大きな寄与

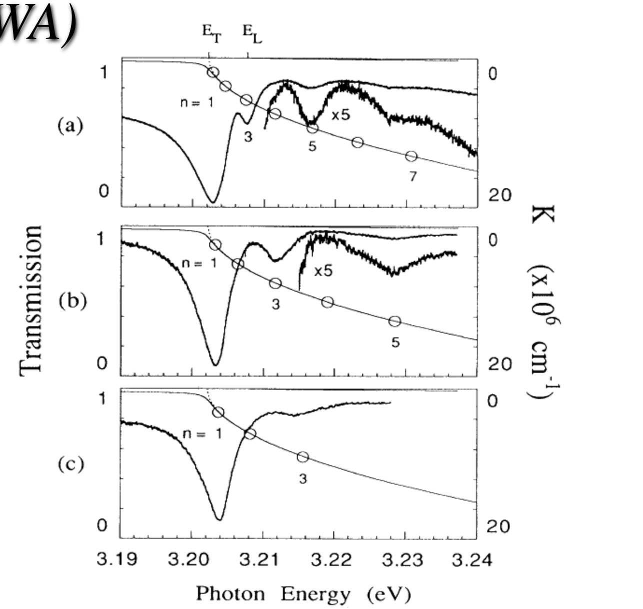
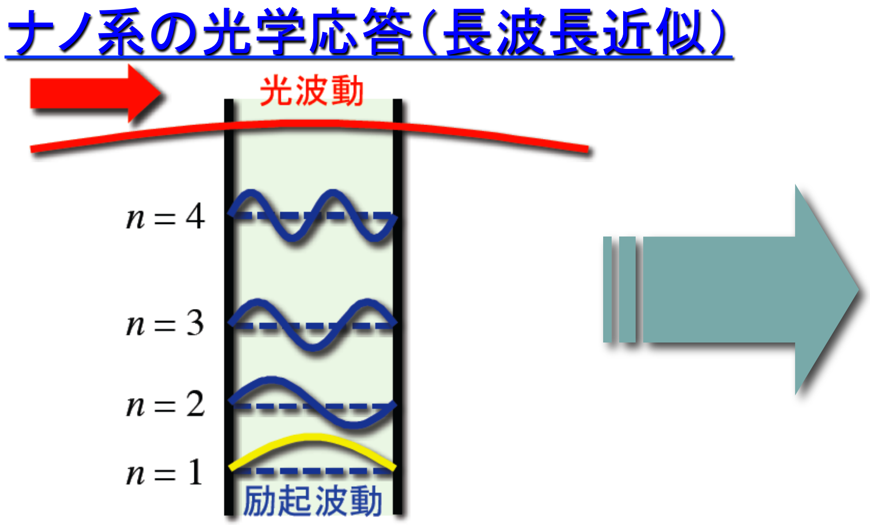
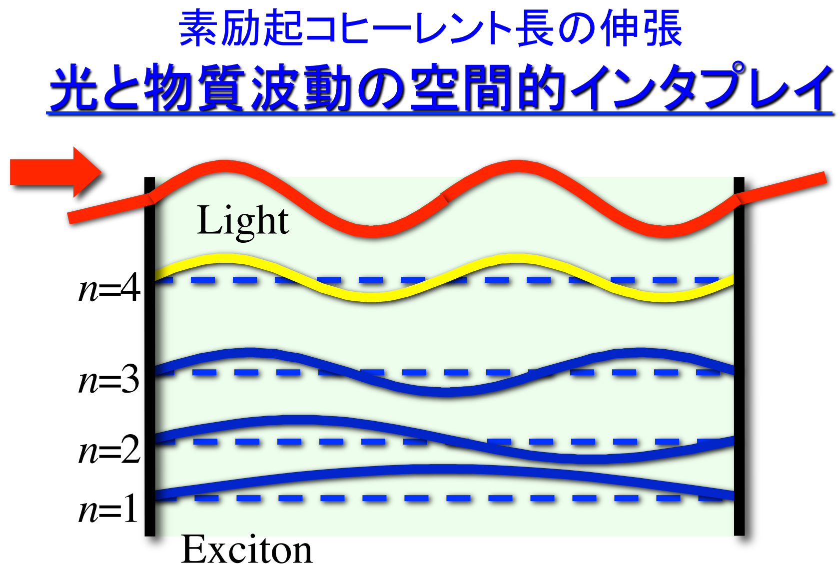


FIG. 1. Transmission spectra in Z_3 exciton region of CuCl thin films at 2 K. (a) $L = 157 \pm 15$ Å; (b) $L = 124 \pm 15$ Å; and (c) $L = 97 \pm 15$ Å. Polariton and exciton dispersion are also shown by thin solid lines and dotted lines, respectively. Open circles show the positions of $K_n = n\pi/L$ with $n = 1, 2, 3, \ldots$.

Z. K. Tang, et. al. *Phys. Rev. Lett.* 71, 1431 (1993).

光とナノ構造の
非従来的インタプレイと新奇光機能





非線形光学応答のサイズ共鳴増大

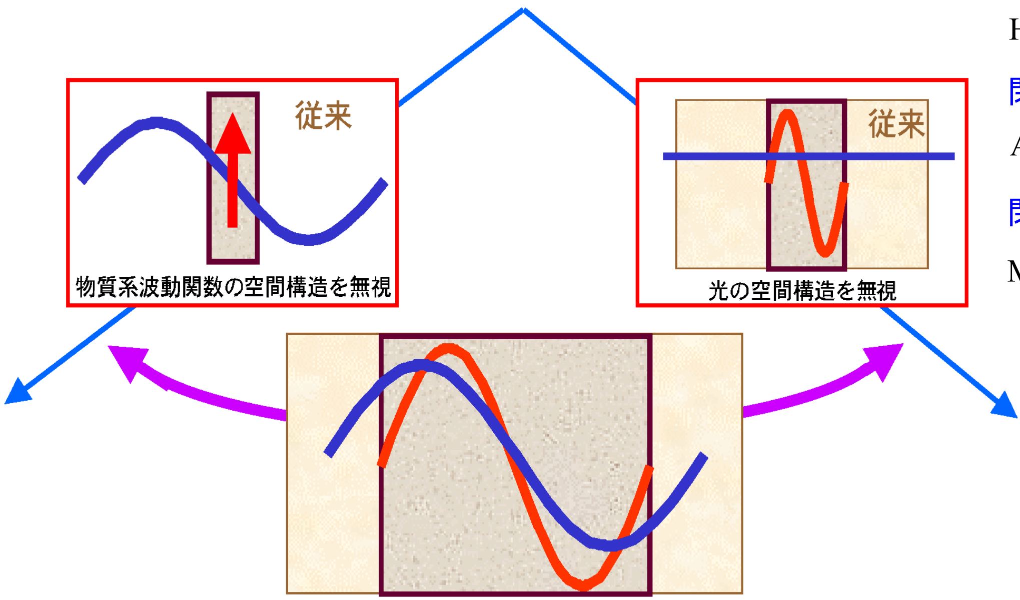
H. Ishihara, et al.: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 017402 (2002)

閉じ込め励起子の巨大輻射シフト

A. Syouji, et al.: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257401(2004)

閉じ込め励起子のフェムト秒輻射緩和

M. Ichimiya, et al.: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257401 (2009)

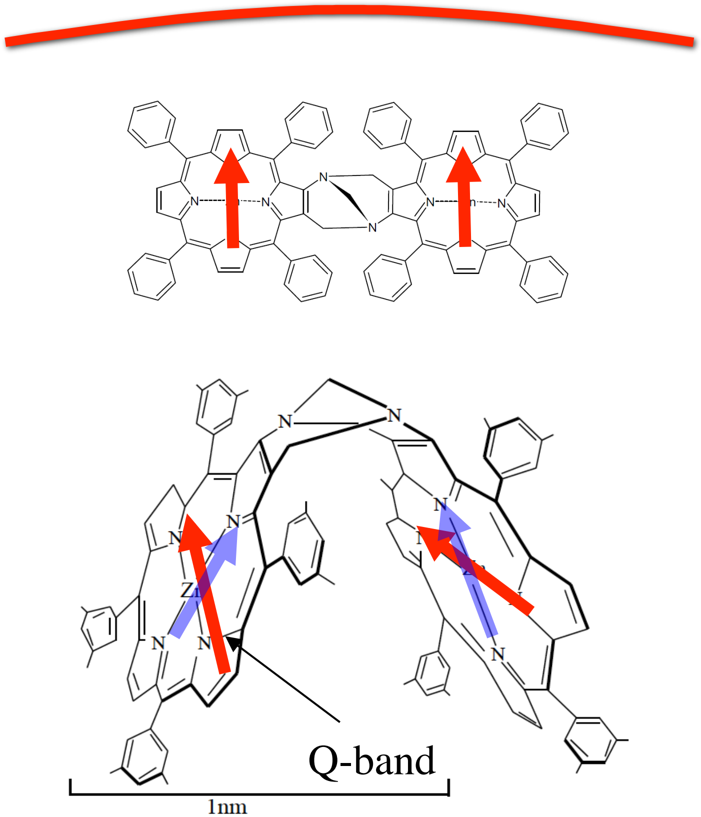


長波長近似を越えた光学応答の新原理

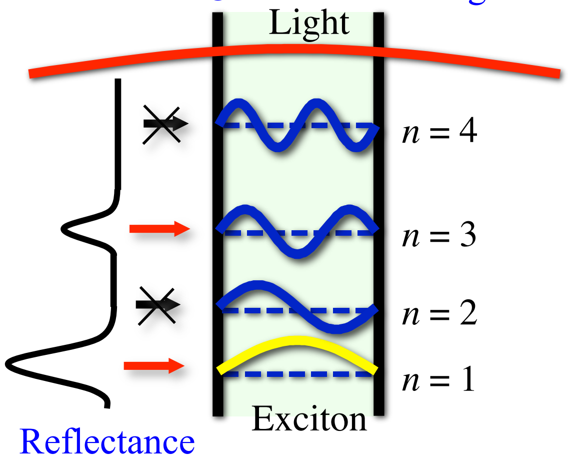
分子スケールにおける光波と分極波のインタープレイ

分子 ナノ薄膜

1 nm 10 nm



Tröger’s base型ポルフィリンダイマー
（立体図）



Nanoscale sample

まとめ

- **光と物質の相互作用の基礎**

  古典的モデルによる記述

  量子論的モデルによる記述

- **光学応答の微視的な記述**

  固体における非局所的な応答

  微視的な光学応答理論

  長波長近似との対応