

博士論文

励起子分子発光を用いた量子分光計測の研究

氏名	関 浩弥
大学名	電気通信大学
研究科名	情報理工学研究科
博士	理学

2023年3月

論文題目

励起子分子発光を用いた量子分光計測の研究

審査委員氏名

清水 亮介

大淵 泰司

奥野 隆史

鈴木 淳

美濃島 薫

宮本 洋子

著作権所有者

氏 名

年

関 浩弥

関 浩弥

2023

## 論文の英文要旨

T I T L E	Study of quantum spectroscopy with biexciton luminescence
N A M E	Hiroya Seki

This study presents the experimental demonstration of quantum optical measurements with photon pairs from biexciton luminescence to unveil its possibility from the viewpoint of spectroscopy. Coincidence counting is a common technique to evaluate the quantum nature of light in the field of quantum optics and enables the measurements never achieved by conventional intensity measurements. For instance, coincidence counting measurements are widely used to evaluate the characteristics of frequency- or polarization-entangled photon pairs. In this study, I performed three types of quantum optical measurements with photon pairs generated from biexcitons in a CuCl single crystal; two-photon quantum interference, joint spectral intensity, and quantum state tomography. In the frequency domain, I succeeded in observing the phase relaxation time of biexciton by two-photon quantum interference. In addition, the difference- and sum-energy spectra of photon pairs were estimated from the Fourier transform of the two-photon quantum interference patterns. In the measurement of joint spectral intensity, the biexciton spectrum was estimated from the projection of the two-dimensional spectrum of photon pairs. In contrast, I used the quantum state tomography of photon pairs to evaluate biexciton characteristics via polarization quantum optical measurement. I observed the interaction between the biexciton and phonons, and clarified the interaction degrades the polarization entanglement with increasing the crystal temperature.

This study reveals the consistency of the quantum spectroscopic measurement with the results of conventional measurements. In addition, the interaction with the phonons in CuCl was discussed with the polarization quantum state tomography. From these results, I concluded that the advantages of quantum optical measurements were clarified in spectroscopy.

# 論文の内容の要旨

論文題目	励起子分子発光を用いた量子分光計測の研究
学位 申請者	関 浩弥

光と物質の相互作用に着目し、光を介して物性を明らかにしていく研究手法は光物性研究として知られている。物質中のエネルギー状態は光の周波数領域に反映され、励起状態のコヒーレンスは時間領域に、そして電子のスピン角運動量は偏光の自由度に反映される。光物性研究では物質を介して放出された光を分光計測によって周波数や偏光、時間といったそれぞれの自由度で分解して観測することで光に反映された物性を抽出する。一般に、時間領域の評価では干渉計を用いたコヒーレンスの評価、周波数領域では回折格子などを用いた分光器による周波数スペクトルの取得が行われる。また、偏光自由度では波長板と偏光子で構成される偏光計測装置による評価が行われる。光物性研究におけるこれらの分光計測では通常、物質に対してコヒーレンスの高いレーザー光や広帯域なスペクトルを持つ白色光を入射することで励起し、その応答として放出される光の強度を計測する。このような分光計測は物質内部の電子状態は量子力学的に説明する一方で、光源や計測には電磁気学で説明される光を用いることから半古典論的な分光手法と言える。

対して、量子光学研究の分野では、量子もつれ光子対などの量子的な光の光源としての開発や、その検出技術の開発が行われてきた。量子光学研究における量子もつれ光子対は、量子力学の理論実証のために用いられ、一般にスペクトルや偏光の設計が可能な非線形結晶を光励起して生成される。生成された光子対は2つの単一光子検出器における時間相関を計測することで同時計数として検出される。同時計測を用いた光子対検出では、光子統計性から光子対を選択的に検出する技術であり、光子対に対して干渉計や分光器、偏光計測器を作用させることで光の強度測定では達成できない各自由度における量子もつれ光子対の評価が可能となっている。近年では、非線形結晶以外の物質として、半導体やたんぱく質、単分子などからの量子もつれ光子対の生成も確認されており、それぞれの物性を反映した光子対の生成が期待される。

これらの光物性研究と量子光学研究の背景から、量子光学計測を用いて物性を明らかにしていくことで、従来手法では観測が困難であった物性の評価が可能となることが期待できる。

そこで、本研究では量子光学計測の光物性研究としての有用性の実証を目指して、CuCl 半導体単結晶中の励起子分子状態を介して生成された光子対から励起子物性の抽出に取り組んだ。CuCl 半導体単結晶ではパルス光を用いた 2 光子共鳴励起により励起子分子が生成される。励起子分子の緩和過程の一つとして、ポラリトン散乱により光子対が生成されるが、この物理過程を通じて生成された光子対は偏光の自由度で量子もつれ状態にあることが報告されている。さらに、励起子分子を介したポラリトン散乱は位相整合条件を満たしたコヒーレントな過程であることから、周波数や波数ベクトルにおいても相関を有する光子対が生成されることが想定され、これらの相関には励起子分子状態の緩和が影響する可能性がある。本研究では、励起子分子から生成された光子対に対し、時間・周波数領域においては 2 光子量子干渉分光と 2 光子スペクトル計測、偏光自由度においては量子状態トモグラフィ計測を行った。2 光子量子干渉分光では Hong-Ou-Mandel 干渉と NOON 干渉の 2 種類の干渉測定を行った。HOM 干渉波形からは周波数自由度の密度行列再構成を行い、算出された量子もつれの度合い(Tangle: 0.67)から、光子対が周波数の量子もつれ状態にあることを明らかにした。NOON 干渉波形からは励起子分子の位相緩和時間を 17 ps と直接取得することに成功した。さらに、2 つの干渉波形のフーリエ変換から光子対のエネルギー差・和スペクトルを推定した。2 光子スペクトル計測では各光子のエネルギーを変数とした、光子対の 2 次元スペクトル分布を構成し、そのスペクトル分布の射影から光子対のエネルギー差および和スペクトルの取得を行った。2 光子量子干渉における結果との整合性を確認し、さらに試料温度依存性の結果から光子対のエネルギー和スペクトルが励起子分子のスペクトルに対応していることを確認した。また、1 光子のスペクトルとエネルギー差・和スペクトルを比較することで、エネルギー和スペクトルの変化が従来手法からは評価できないことを実証した。一方で、偏光自由度の分光である量子状態トモグラフィ計測では、光子対の偏光量子もつれの評価を行った。低温において高い偏光量子もつれ状態(Tangle: 0.95)にあることを観測した。さらに、試料温度の上昇に伴う偏光量子もつれの劣化(Tangle: 0.60)を観測したことでフォノン散乱による偏光量子もつれへの影響を示した。

以上の結果から、量子分光計測により取得できる光子対の特性と既知の励起子物性との対応関係を明らかにし、量子光学計測による物性評価の実証実験を行った。さらに、量子分光計測により評価が可能な光子対の特性である量子もつれの度合いを指標として、物質中のフォノン散乱の影響について議論を行った。これらの結果を通じて、量子分光計測の光物性研究の側面からの有用性を実証することに成功した。

# 目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 量子もつれ光子対	4
1.3 時間相関測定・2次の相関関数	6
1.4 2光子量子干渉	10
1.4.1 Wiener-Khinchin の定理	10
1.4.2 Hong-Ou-Mandel 干渉	12
1.4.3 NOON 干渉	15
1.4.4 密度行列の再構成	18
1.5 2光子スペクトル	19
1.6 量子状態トモグラフィ	22
1.6.1 密度行列と量子状態トモグラフィ	22
1.6.2 エンタングルメントの評価	25
1.7 CuCl 半導体単結晶	27
1.7.1 励起子ポラリトン	29
1.7.2 2光子共鳴ハイパーパラメトリック散乱(RHPS)	31
1.8 本研究の目的	33
第2章 予備実験	34
2.1 実験装置	34
2.1.1 モードロックレーザー	34
2.1.2 クライオスタット	35
2.1.3 単一光子検出器	37
2.1.4 時間相関測定器	38
2.2 試料作製	42
2.3 RHPS 散乱光の生成・観測	44
2.3.1 ピコ秒励起における光子対生成系	45
2.3.2 フェムト秒励起における光子対生成系	47
2.3.3 光子対の検出	49
2.3.4 RHPS 散乱光の観測	53
2.3.5 光子対の観測	55
第3章 実験・結果	57

3.1	2光子量子干渉分光	57
3.1.1	Hong-Ou-Mandel干渉分光	58
3.1.2	密度行列の再構成	65
3.1.3	NOON干渉分光	67
3.1.4	2光子量子干渉分光まとめ	71
3.2	2光子スペクトル計測	73
3.2.1	低温における2光子スペクトル	75
3.2.2	2光子スペクトルの角度依存性	80
3.2.3	2光子スペクトルの温度依存性	84
3.2.4	2光子スペクトル計測まとめ	91
3.3	量子状態トモグラフィ計測	93
3.3.1	量子状態トモグラフィ計測	93
3.3.2	量子状態トモグラフィ計測まとめ	103
第4章	まとめ・展望	104
	謝辞	106
	参考文献	107

# 第 1 章 序論

## 1.1 はじめに

波長に転写される物性情報を抽出するためには、物質の応答によって得られる光を波長ごとに分離して光の強度を測定することでスペクトルを取得する分光計測が必要である。光の分光手法としては、プリズムや回折格子などの分散を用いて時空間的に波長ごとに分離する手法と、光の干渉波形のフーリエ変換からスペクトル情報を推定する手法が知られている。前者は主に分光器に応用され、赤外光よりも波長の短い光においても分光が可能であることから、物質の同定や半導体のエネルギーギャップの分析など、多岐に渡って応用されている。後者は波長の長い赤外領域における光との相性が良いことから、フーリエ変換赤外分光(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)として分子解析などに利用されている。物質内の電子スピンの特性などは光の偏光の自由度に反映され、吸収・発光過程によって相互作用した光の偏光はストークスパラメータ測定などによって解析されてきた。異なる偏光を持つ複数の光を入射することでスピンの緩和時間などの測定が行われてきた。

通常分光計測では、レーザー光や広帯域な白色光を物質に入射し、物質と相互作用した光の強度を検出する手法が用いられる[1.1, 1.2]。このような分光計測を用いた物性研究は、物質内部の電子状態を量子力学的に扱うことができるが、物質に入射する光や検出される光は電磁気学において取り扱う半古典論的な研究となる。しかし、近年、半導体結晶[1.3]を筆頭に量子ドット[1.4-7]やタンパク質[1.8]、単分子[1.9]などからの量子もつれ光子対の生成が発見されている。量子もつれ光子対に代表される量子的な光は、電磁気学的な光検出においてその量子性を失ってしまうことから、物質との相互作用の結果が光の量子性を伴って周波数や偏光に反映されていた場合に評価することができない。そこで、物質中の電子状態だけではなく、光の検出においても量子力学的な検出を行うことで、光の量子性を反映したより多くの情報を抽出できるが、光物性分野における量子光学計測技術(量子分光計測技術)は未開拓であり、物性情報との対応関係も未解明である。

一方で、量子光学研究分野では、量子情報通信や量子コンピューティングなどへの応用を目指して量子もつれ光子対などの量子的な光の生成・検出技術が発展されてきた。量子もつれ光子対は一般に非線形結晶を用いて生成され、2つの検出器を用いた同時計数計測によって検出される。光子を検出する前に、干渉計や分光器、偏光計などを用いることで、光子対の分光を行うことができる。代表的な量子もつれ光子対の計測手法としては 2 光子量子干渉[1.10]、2 光子スペクトル計測[1.11]、量子状態トモグラフィ[1.12]などが挙げられる。これらの計測手法は量子力学の理論実証に用いるための高い識別不可性・量子相関を持つ光の評価に用いられてきた。

近年では、量子光学における研究は裾野を広げており、光源として量子もつれ光子対を用いることで入射光強度に対して線形な光学応答を生じる 2 光子吸収の研究や蛍光分子の選

励起などが行われている。一方で計測手法として量子光学技術を用いた報告例はほとんどなく、量子ドットなどから生成された光子対の識別不可性の確認に 2 光子量子干渉を用いた例などにとどまる。

本研究では、量子光学研究分野において培われてきた光の量子性を反映した計測技術の新たな展開として、光物性研究における量子光の分光技術としての応用を目指している。量子光学においてしばしば用いられる非線形結晶において生成された光子対は、設計された結晶の位相整合と励起光のスペクトルを反映した特性を持つことが理論的に明らかになっている[1. 13]。そこで、本研究では物性情報を反映して生成される光子対の分光計測の実証実験として、CuCl 半導体単結晶中の励起子分子から生成される光子対に対して量子光学計測を適用し、励起子分子の物性情報の抽出を目指した。CuCl 半導体単結晶は光との相互作用が強く、励起子が安定して存在できることから、励起子や励起子分子の物性情報が良く調べられてきた[1. 14-17]。さらに、励起子分子の緩和過程において光子対が生成されることが知られており、この光子対は中間状態を介さずに直接生成されることから励起子分子の物性情報を反映していると考えられる。この光子対は偏光の自由度で量子もつれ状態にあることが実証され[1. 3]、さらに緩和過程におけるエネルギーの対称性から周波数自由度においても量子もつれ状態にあることが期待されているが、未だに実証実験はなされていない。これらの特性から CuCl 半導体単結晶は本研究の目標である量子光学計測の分光手法としての実証に最適な物質であると言える。

## 本論文の構成

第 1 章では本研究に深く関わる量子もつれ光子対や 2 次の相関関数、CuCl 半導体単結晶について述べる。さらに、本論文中で実際に行う 3 種の量子光学計測手法に関して説明する。

第 2 章では量子分光計測の実証実験の前段階として、実験に用いた主要な実験装置の説明を行い、さらに試料の作製や光子対生成に関して述べる。すでに調べられている CuCl 散乱光の特性に関して確認を行い、本研究に適した試料の選定などについて述べる。

第 3 章では実際に周波数領域の分光として 2 光子量子干渉分光、2 光子スペクトル計測、偏光自由度の分光として量子状態トモグラフィ計測を行い、それぞれの結果から得られた励起子分子の物性情報に関して、従来の分光手法によって得られている結果との比較を行う。2 光子量子干渉では光子対の周波数領域における量子もつれの実証と励起子分子の位相緩和時間の抽出、2 光子スペクトル計測ではフォノン散乱が励起子分子のスペクトルに与える影響、量子状態トモグラフィではフォノン散乱が偏光の量子もつれに与える影響を評価した。

最後に第 4 章で本研究のまとめを行い、将来の展望について触れる。

## 1.2. 量子もつれ光子対

量子もつれ状態は複数の状態の重ね合わせの状態のことであり、量子力学によって説明される。量子もつれ状態にある粒子はその距離に関わらず複数の粒子間で状態を共有し、古典物理学では説明ができない特有の非局所性をもつ。量子もつれ状態は数学的には次のように記述される。状態 $\psi_A$ と $\psi_B$ をもつ粒子1と2を考えると式(1.2.1)のようにあらわすことができる。

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\psi_A\rangle_1|\psi_B\rangle_2 + |\psi_B\rangle_1|\psi_A\rangle_2\} \neq |\Psi_A\rangle \otimes |\Psi_B\rangle \quad (1.2.1)$$

上記の状態では、それぞれの粒子の状態の直積で表すことが出来ないため、粒子1が状態 $\psi_A$ (または $\psi_B$ )であるとき、粒子2は $\psi_B$ (または $\psi_A$ )となる。状態の決定は観測によって行われ、確率振幅を反映してランダムに状態が決定される。決定された状態を反映し、もう一方の粒子の状態が瞬時に収束する。実験的には2つの粒子が観測されるまで識別不可能である必要があり、この性質を利用して量子テレポーテーションなどの実験が行われる。また、上では例として2粒子の量子もつれ状態を記述したが、それぞれの状態の直積で表すことが出来ない3粒子以上の系においても量子もつれ状態は成立し、10粒子の量子もつれ状態を生成した研究も報告されている[1.18]。量子もつれ状態は原子や電子などの様々な粒子で確認されているが、その中でも光子の量子もつれ状態は量子もつれ光子対として近年の量子技術の発展の中で注目されている。従来の通信技術よりも秘匿性の高い量子情報通信や超高速の並列計算が可能な量子コンピューティングへの応用を目指した量子力学の基本原理の実証に、他の光子と相互作用しない光子は適しているためである。

量子もつれ光子対の最初の実証実験は、A. Aspect らによる Ca 原子のカスケード放出によって生成された偏光量子もつれの観測[1.19]であり、同氏はこの功績で2022年にノーベル物理学賞を受賞している。光子における量子もつれ状態は、偏光[1.20]、周波数[1.21]、運動量[1.22]、などの自由度において確認されており、特に偏光の量子もつれは H、V や L、R などの簡単な2つの基底で表現することが出来ることから、理論的な実証に用いられることが多い。一方で、周波数の量子もつれは連続的なスペクトルを持つことから、簡単な基底で表現することが困難である。そのため、一般的には分布を持つ周波数スペクトルの中心周波数を離散的な値として扱うことで数式表現する。

Ca 原子のカスケード放出では図 1-2-1(a)に示すような3準位の緩和によって光子対が放出される。 $^{40}\text{Ca}$  原子の場合、励起準位:→中間状態:→基底状態:の3準位を遷移する。この時、角運動量の変化を反映して逆の方向に式(1.2.2)に示すような同一の偏光をもつ偏光量子もつれ光子対が放出される。

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|L\rangle|L\rangle + |R\rangle|R\rangle\} \quad (1.2.2)$$

それぞれ左回り円偏光を $|L\rangle$ 、右回り円偏光を $|R\rangle$ としている。

一方で、近年の量子光学分野はすでに量子情報通信や量子コンピューティングなどへの応用を目指した研究が行われており、量子もつれ光子対を室温で安定して効率よく生成するために、非線形結晶を用いたパラメトリック下方変換を利用した手法が用いられる。非線形結晶のレーザー励起によって生じるパラメトリック下方変換は、仮想準位からの光子対放出を利用した生成方法であり、2次の非線形感受率 $\chi^2$ を反映して図1-2-1(b)のように1つの光子が2つの光子に変換される過程である。生成される光子対は周波数や偏光で量子もつれ状態にあり、干渉計内に配置することで周波数と偏光の量子もつれ状態を入れ替えることも可能である[1.23]。非線形結晶の光子対生成では、原子などによる光子対生成と異なり、結晶の分極反転周期と結晶長、結晶の温度によって決定される位相整合条件や励起光スペクトルを制御することで、生成する2光子のスペクトルを制御することが可能である。さらに往復励起や複数の非線形結晶を用いた励起手法を用いることでスペクトル変調が可能[1.24]であることから、量子技術への応用が期待されている。量子光学実験でよく用いられる通信波長帯における光子対生成も容易であり、このような理由から報告されている量子もつれ実験の多くがこの手法によって生成された光子対を用いたものである。

さらに、非線形結晶を用いた光子対生成のほかに、半導体単結晶、量子ドット、たんぱく質、単分子などの様々な物質からの光子対生成が報告されており、量子もつれ光子対の生成は特殊な物質にのみ生じる現象ではなくなりつつある。このような量子もつれ光子対源は生成する光子対のスペクトルの制御が困難なものが多いが、光子対スペクトルに物質特有のバンド情報を反映している。特に、半導体単結晶からの光子対生成では共鳴励起された励起子分子の緩和によって光子対が生じる[1.3]。図1-2-1(c)のように2光子共鳴励起によって半導体単結晶中にエネルギー的に安定した励起子分子が形成される。この励起子分子の緩

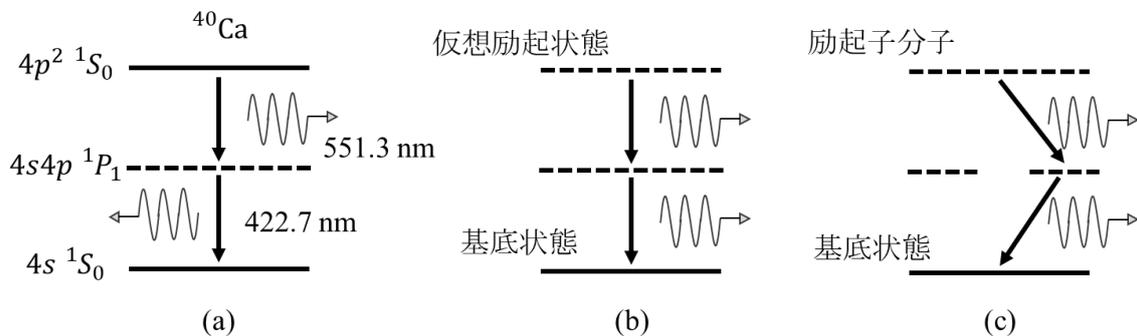


図 1-2-1 (a) Ca 原子のカスケード放出における光子対生成  
 (b) パラメトリック下方変換による光子対生成  
 (c) 励起子分子の緩和による光子対生成

和過程では前述の Ca 原子のカスケード放出と同様に角運動量の変化を反映して式(1. 2. 2)のような偏光量子もつれ状態にある光子対を放出する。なお、この光子対は識別不可性から右回り円偏光と左回り円偏光としてランダムに検出されることから、発見当初は無偏光であると考えられていた。本論文では、量子もつれ光子対の分光計測を行い、バンド構造などの物性情報との対応関係に着目して議論を行うため、半導体単結晶から生成される光子対は本論文の対象物質として適している。

### 1.3 時間相関測定・2次の相関関数

通常の光計測では、モード同期レーザー等のパルスレーザーの光強度を測定してもその強度は時間的に一定の値を示す。これは、光検出器の時間応答に対して光強度の時間変化が速いため、時間平均された光強度を用いているためである。一方で量子光学研究における量子もつれ光子対の検出では、2つの検出器を用いた時間相関測定により光子の各到達時間の光子数を検出することで、光子統計性から光子対とその他の光を区別する。そこで、本節では、古典的な光と量子的な光の時間相関測定から得られる光子統計性の違いについて簡潔に述べる。

古典的な光干渉として代表的な Mach-Zehnder 干渉計などによって得られる2つの電場の干渉波形は1次の相関関数に対応している。1次の相関関数は次の式(1.3.1)で書かれ、電場の干渉と呼ばれる。

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E_1(t)^* E_2(t + \tau) \rangle}{\sqrt{\langle I_1 \rangle \langle I_2 \rangle}} \quad (1.3.1)$$

$I$ は検出器に入射する光強度、 $E$ は光の電場、 $\tau$ は光学的な遅延に対応している。また、 $\langle \rangle$ は時間平均を表す。 $I_1 = I_2$ の時、1次の自己相関関数と呼ばれる。

一方で、1956年に Hambrury Broun と Twiss は恒星の視直径を測定するために光の空間的・時間的な相関を利用した強度の干渉実験を最初に行った[1. 25]。強度の干渉では、1つの恒星から放出された光を空間的に離れた2つの検出器で測定し、恒星の視直径を実際に測定している。このような強度相関を用いた測定では式(1.3.2)で表す2次の相関関数が用いられる。

$$\begin{aligned}
g^{(2)}(\tau) &= \frac{\langle I_1(t)I_2(t+\tau) \rangle}{\langle I_1 \rangle \langle I_2 \rangle} \\
&= \frac{\langle E_1(t)^* E_2(t+\tau)^* E_2(t+\tau) E_1(t) \rangle}{\langle I_1 \rangle \langle I_2 \rangle}
\end{aligned} \tag{1.3.2}$$

それぞれ、 $I_1$ 、 $I_2$ は2つの検出器に入射する光の強度であり、 $E_1$ 、 $E_2$ はその電場に対応している。1次の相関関数同様、 $I_1 = I_2$ のときの $g^{(2)}$ は2次の自己相関関数と呼ばれる。

古典的な光の時間的な揺らぎは、次の式で表すことが可能である。

$$\sigma(I)^2 = \langle (I(t) - \langle I \rangle)^2 \rangle \tag{1.3.3}$$

上式において、 $\tau=0$ の場合を考えると、2次の相関関数は次の式で記述される。

$$g^{(2)}(0) = 1 + \frac{\sigma(I)^2}{\langle I \rangle^2} \geq 1 \tag{1.3.4}$$

これが古典的な強度干渉の描像である。Hambury Broun と Twiss の実験で用いられた恒星のような多数の独立な微視系の集合体から構成される光源はカオス光と呼ばれ、 $g^{(2)}(0)$ は強度相関のない $g^{(2)}(\infty)=1$ に対して大きな値をとり、これをスーパーポアソン分布と呼ぶ。一方で、コヒーレンスの高い単色光の場合は、 $g^{(2)}(\tau) = 1$ となり、これをポアソン分布と呼ぶ。

次に、量子的な光における強度干渉を考える。 $g^{(2)}(\tau)$ は量子化された演算子を用いて次の式で書かれる。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}_1^\dagger(t) \hat{a}_2^\dagger(t+\tau) \hat{a}_2(t+\tau) \hat{a}_1(t) \rangle}{\langle \hat{I}_1 \rangle \langle \hat{I}_2 \rangle} \tag{1.3.5}$$

2次の自己相関関数は $\hat{a}_1 = \hat{a}_2$ の時に得られ、

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}^\dagger(t) \hat{a}^\dagger(t+\tau) \hat{a}(t+\tau) \hat{a}(t) \rangle}{\langle I \rangle^2} \tag{1.3.6}$$

となる。 $\hat{a}(t) = \hat{a} e^{-i\omega t}$ で表されるような光を入射することを考えると、分散 $\sigma^2(n)$ を用いて

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{F(\tau) - 1}{\langle \hat{n} \rangle} \tag{1.3.7}$$

$$F(\tau) = \frac{\sigma^2(n)}{\langle \hat{n} \rangle} \tag{1.3.8}$$

と得られる。 $F$  はファノ因子と呼ばれ、平均光子数と光子数の揺らぎの比である。 $F < 1$  の時、古典的な相関関数である、 $g^{(2)}(0) = 1 + \frac{\sigma(I)^2}{\langle I \rangle^2} \geq 1$  を満たさないことから、光子数状態で表現することが可能な量子論でのみとれる値である。この時、平均光子数に対して、光子数の揺らぎが小さくなっており、この状態をサブポアソン分布と呼ぶ。 $\tau=0$  の時を考えると、

$$g^{(2)}(0) < g^{(2)}(\tau) \quad (1.3.9)$$

の時、強度干渉の測定結果は図 1-3-1(a) に示すように  $\tau=0$  で 1 以下の値を持つ。この状態をアンチバンチングと呼び、光子同士が時間的に離れている単一光子状態に対応している。

一方で、下式が成り立つとき、

$$g^{(2)}(\tau) < g^{(2)}(0) \quad (1.3.10)$$

強度干渉の測定結果は図 1-3-1(b) で示すように  $\tau=0$  で 1 以上の値を持つ。この状態をバンチングと呼び、光子同士が時間的にかたまっていることを表している。

実験的な側面から考えてみると、光源としてパルスとして光子を発生する単一光子源を用いて 2 次の相関関数を測定すると、アンチバンチングした図 1-3-1(a) のような結果が得られる。一方で、本研究で扱う量子もつれ光子対に対して 2 次の相関関数を測定すると、バンチングした図 1-3-1(b) のような結果が得られる。古典的なパルス光を入射した場合は図 1-3-1(c) のようなコヒーレント状態に対応する結果が得られる。量子光学研究では実際にこの 2 次の相関関数を測定することで光子対を検出している。例えば、古典的なレーザーパルスを用いて励起した物質が量子もつれ光子対を放出するとき、2 次の相関関数はバンチング状態とコヒーレント状態の和として得られる。そのため、 $\tau=0$  のピークからそれ以外のピークの値を引くことで、光子対由来の同時係数のみを抽出することが可能である。この光子統計性を利用した光子対検出は、検出器に入射した光子対以外の光子に対する強力なフィルタに

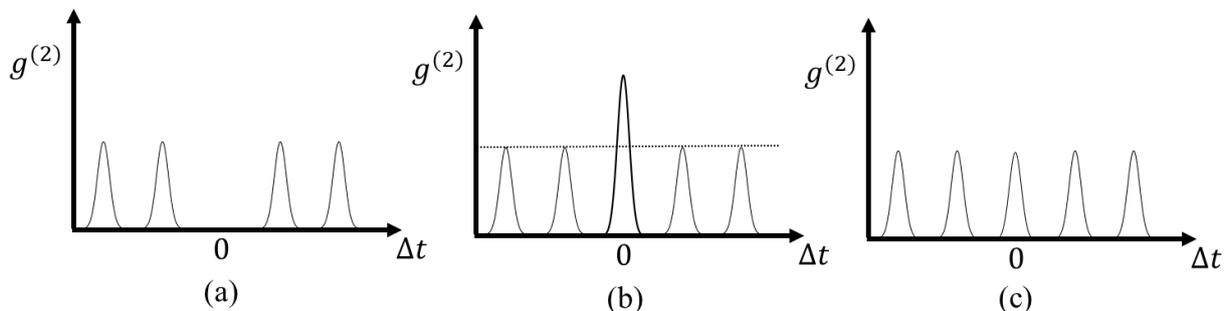


図 1-3-1 (a) 単一光子源における時間相関ヒストグラム  
 (b) 光子対における時間相関ヒストグラム  
 (c) 古典光における時間相関ヒストグラム

なり、様々な量子光学計測と組み合わせることで、光子対の2光子間の評価が可能となる。実験では、実際にこの2次の相関関数の測定による光子対検出の有用性に関して説明する。

## 1.4. 2光子量子干渉

前節では電磁気学による古典的な光描像と量子論的な光子数描像における光子統計性について述べた。本節では、同時計数計測を用いて行った測定手法の一種である、2光子量子干渉を用いて2光子のスペクトル情報を抽出する2光子量子干渉分光について説明する。

2光子量子干渉は1987年にC. K. Hongらによってはじめて観測され[1. 26]、その後はいくつもの種類の2光子量子干渉が報告されている。中でも、最初に発見されたHong-Ou-Mandel干渉とHong-Ou-Mandel干渉によって生じる出射状態をさらに干渉させるNOON干渉[1. 27]は代表的な2光子量子干渉として知られている。これらの干渉を用いた実験は量子光学分野において識別不可性の確認[1. 28]や量子ゲート [1. 28]、量子センシング[1. 27]などへの応用を目指して行われてきた。しかし、近年、2光子量子干渉の分光技術への応用の可能性を示唆する研究が報告されている。2光子量子干渉計の内部に媒質を置くことで、媒質の分散や吸収スペクトルなどを取得する報告がなされている[1. 29, 1. 30]。このような2光子量子干渉の応用は線形分光計測手法としての新たな展開となることが期待されている。一方で、2光子量子干渉の非線形分光への応用を示唆する研究も報告されており、2018年に2光子量子干渉測定によって得られる2次の相関関数が光子対のエネルギー差・和のスペクトル情報を含んでいることが実証された[1. 31]。これは、2光子量子干渉が前述の量子光学における技術的な応用だけでなく、物性情報を反映して生成された量子光の分光手法として応用することで光に転写された物性情報を読み解く手法としての有用性を秘めていることを示唆している。そこで、ここでは2光子量子干渉波形と2光子のスペクトル情報との対応関係について説明していく。

### 1.4.1 Wiener-Khinchin の定理[1. 32, 1. 33]

はじめに、古典的な干渉で得られる1次の相関関数とスペクトルとの関係について図1-4-1のMach-Zehnder干渉計を用いて説明する。光源から出射した光をビームスプリッタ1(BS1)において50:50に分割し、一方に対して遅延 $\tau$ を与えてBS2において再度合波する。検出器に入射する光強度は、

$$I = \{E(t) + E(t + \tau)\}\{E^*(t) + E^*(t + \tau)\} \quad (1.4.1)$$

と得られる。なお、 $E(t)$ は光の電場、 $E^*(t)$ は複素共役に対応している。1.3で述べたように、実際の検出器によって測定される光強度は光の位相に対して十分に長い時間の平均が得られるため、時間平均を考えると、

$$\bar{I} = 2|E|^2 + 2\text{Re}\overline{E(t)E^*(t+\tau)} \quad (1.4.2)$$

となる。これは次の1次の自己相関関数の実部と等しい。

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} E^*(t)E(t+\tau) dt \end{aligned} \quad (1.4.3)$$

古典干渉によって得られる干渉波形は1次の相関関数に対応していることが確認できた。

次に、式(1.4.3)の1次の自己相関関数をフーリエ変換すると以下の式を得る。

$$\mathcal{F}[G(\tau)] = E^*(\omega)E(\omega) = |E(\omega)|^2 \quad (1.4.4)$$

$|E(\omega)|^2$ は入射した光の波長ごとの強度を表す強度スペクトルに対応している。この1次の自己相関関数とその強度スペクトルのフーリエ変換の関係を Wiener-Khinchin の定理と呼ぶ。この関係は物質に光を入射し、その透過光の干渉波形から物質の吸収スペクトルを得るフーリエ変換赤外分光(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)などに広く用いられている。また、この定理は光の波長成分の分解だけでなく、電気信号や音波の解析などのスペクトル解析などにも広く使われている。

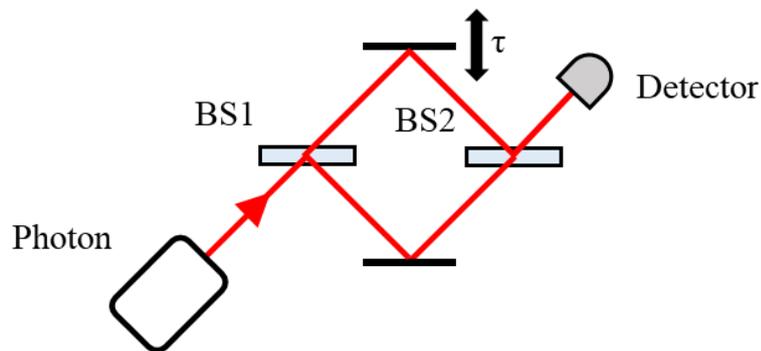


図 1-4-1 Mach-Zehnder 干渉計の概念図

### 1.4.2 Hong-Ou-Mandel 干渉

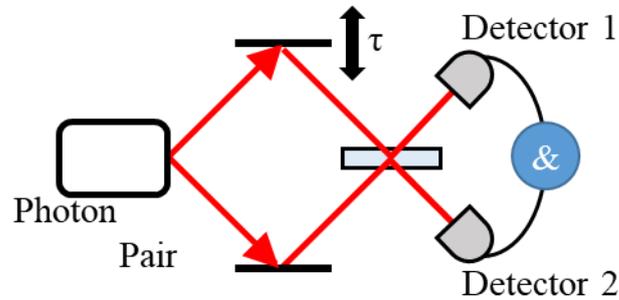


図 1-4-2 Hong-Ou-Mandel 干渉計の概念図

Hong-Ou-Mandel(HOM)干渉の概念図を図 1-4-2 に示す。光源から出射する 2 つの光子の状態は生成演算子  $\hat{a}^\dagger$ 、2 光子の複素確率振幅  $f(\omega_A, \omega_B)$ 、真空状態  $|00\rangle$  を用いてそれぞれ次の式で表される。

$$|\psi\rangle = \int_0^\infty \int_0^\infty d\omega_A d\omega_B f(\omega_A, \omega_B) \hat{a}_A^\dagger(\omega_A) \hat{a}_B^\dagger(\omega_B) |00\rangle \quad (1.4.5)$$

さらに、ビームスプリッタに入射した後の検出器 1、2 における電場演算子は次の式のようにになる。

$$\hat{E}_1^{(+)}(t_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty d\omega_1 \hat{a}_1(\omega_1) e^{-i\omega_1 t_1} \quad (1.4.6)$$

$$\hat{E}_2^{(+)}(t_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty d\omega_2 \hat{a}_2(\omega_2) e^{-i\omega_2 t_2} \quad (1.4.7)$$

$\hat{a}_1$ 、 $\hat{a}_2$  はそれぞれビームスプリッタ出射後の 2 つの光子の消滅演算子に対応し、次の式で与えられる。

$$\hat{a}_1(\omega_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{a}_A(\omega_1) e^{-i\omega_1 \tau} + \hat{a}_B(\omega_1)] \quad (1.4.8)$$

$$\hat{a}_2(\omega_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{a}_A(\omega_2) e^{-i\omega_2 \tau} - \hat{a}_B(\omega_2)] \quad (1.4.9)$$

2 つの検出器における 2 光子の検出確率は

$$P(\tau) = \int \int dt_1 dt_2 \langle \psi | \hat{E}_1^{(-)} \hat{E}_2^{(-)} \hat{E}_2^{(+)} \hat{E}_1^{(+)} | \psi \rangle \quad (1.4.10)$$

で得られる。さらに、2光子スペクトル分布における交換対称性( $f(\omega_1, \omega_2) = f(\omega_2, \omega_1)$ )があるとすると、次の式を得る。次式の光子の交換対称性は2光子量子干渉で用いられる識別不可性に対応している。

$$P(\tau) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \int_0^\infty \int_0^\infty d\omega_1 d\omega_2 |f(\omega_1, \omega_2)|^2 \cos(\omega_1 - \omega_2)\tau \right] \quad (1.4.11)$$

ここで、 $\omega_+ = \omega_1 + \omega_2$ 、 $\omega_- = \omega_1 - \omega_2$ とすると、式(1.4.11)は

$$P(\tau) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \int_0^\infty d\omega_- F_2(\omega_-) \cos(\omega_- \tau) \right] \quad (1.4.12)$$

と書ける。なお、

$$F_2(\omega_-) \equiv \frac{1}{2} \int_0^\infty d\omega_+ |f(\omega_1, \omega_2)|^2 \quad (1.4.13)$$

である。 $F_2(\omega_-)$ は2つの光子の周波数差( $\omega_- = \omega_1 - \omega_2$ )をパラメータとしてもつスペクトルであり、2つの光子スペクトル分布を周波数( $\omega_+ = \omega_1 + \omega_2$ )方向で積分することで得られる。ここで、HOM干渉によって得られる2次の相関関数 $G_2(\tau)$ を次のように定義する。

$$G_2(\tau) \equiv \int_{-\infty}^\infty d\omega_- F_2(\omega_-) e^{-i\omega_- \tau} \quad (1.4.14)$$

すると $P(\tau)$ 、 $F_2(\omega_-)$ は式(1.4.15)、式(1.4.16)のように得られる。

$$P(\tau) = \frac{1}{2} [1 - \text{Re}\{G_2(\tau)\}] \quad (1.4.15)$$

$$F_2(\omega_-) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\tau G_2(\tau) e^{i\omega_- \tau} \quad (1.4.16)$$

これは、古典的な1次の相関関数と強度スペクトルの間にあるWiener-Khinchinの定理と同様の関係が2次の相関関数と光子対のエネルギー差スペクトルの間に言えることを表している。干渉波形は2光子の周波数差( $\omega_- = \omega_2 - \omega_1$ )が0の時、式(1.4.12)の $\cos(\omega_- \tau) = 1$ となることから、干渉波形の振動が消失する。遅延 $\tau$ に対して同時計数をプロットすると、量子光学研究においてよく知られる1つのディップが生じるHOM干渉が得られる(図1-4-3)[1.26]。このディップの中心では光子対はペアとなってビームスプリッタの同じ出射ポートに出射される。一方で、光子対の周波数が異なる非縮退の時、HOM干渉波形は図1-4-4に示すようにその周波数差に応じて振動する[1.34]。

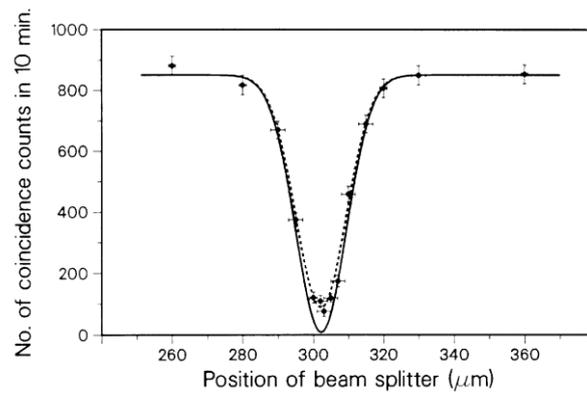


図 1-4-3 縮退した光子対による Hong-Ou-Mandel 干渉波形[1. 26]

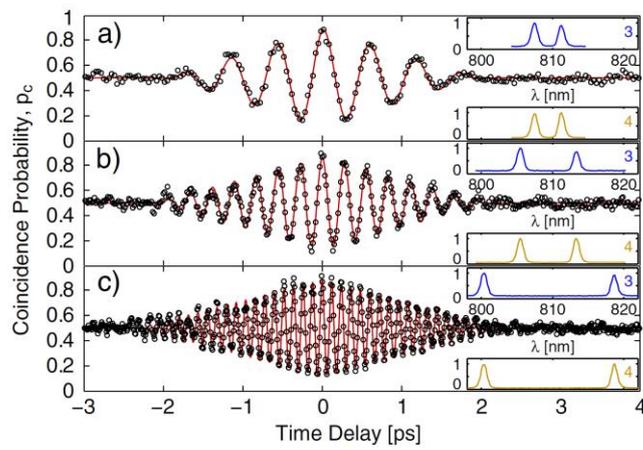


図 1-4-4 非縮退の光子対による Hong-Ou-Mandel 干渉波形[1. 34]

### 1.4.3 NOON 干渉

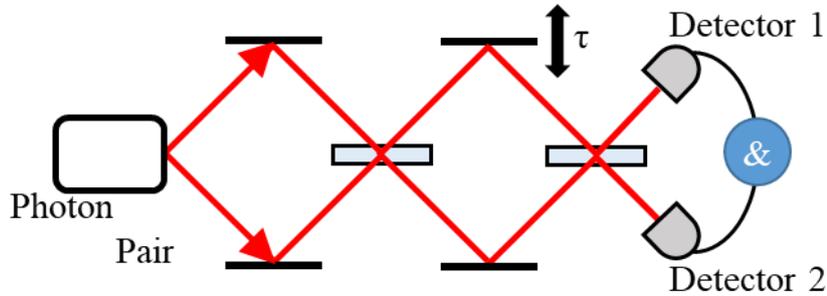


図 1-4-5 NOON 干渉計の概念図

HOM 干渉計の拡張として構成される NOON 干渉計の概念図を図 1-4-5 に示す。HOM 干渉波形のディップの位置にディレイを合わせることで生じる光子の状態は次の式で表される。この状態は NOON 状態と呼ばれ、この NOON 状態の光子をビームスプリッタに入射することで生じる 2 光子量子干渉を NOON 干渉と呼ぶ。

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle_1|0\rangle_2 + |0\rangle_1|2\rangle_2) \quad (1.4.17)$$

HOM 干渉計後のビームスプリッタから出射した光の検出器 1、検出器 2 における電場演算子は次の式(1.4.18)で与えられる。

$$\begin{aligned} \hat{E}_3^{(+)}(t_3) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty d\omega_3 \hat{a}_3(\omega_3) e^{-i\omega_3 t_3} \\ \hat{E}_4^{(+)}(t_4) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty d\omega_4 \hat{a}_4(\omega_4) e^{-i\omega_4 t_4} \end{aligned} \quad (1.4.18)$$

この時、

$$\begin{aligned} \hat{a}_3(\omega_3) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{a}_1(\omega_3) e^{-i\omega_3 \tau} + \hat{a}_2(\omega_3)] \\ \hat{a}_4(\omega_4) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{a}_1(\omega_4) e^{-i\omega_4 \tau} - \hat{a}_2(\omega_4)] \end{aligned} \quad (1.4.19)$$

である。

式(1.4.18)、式(1.4.19)と式(1.4.10)を用いると、光子対の検出確率 $P(\tau)$ は次のように得られる。

$$P(\tau) = \frac{1}{16} \int_0^\infty \int_0^\infty d\omega_3 d\omega_4 | [f(\omega_3, \omega_4)(e^{-i\omega_3\tau_3} + 1)(e^{-i\omega_3\tau_3} + 1) - f(\omega_4, \omega_3)(e^{-i\omega_3\tau_3} - 1)(e^{-i\omega_4\tau_4} - 1)] |^2 \quad (1.4.20)$$

さらに HOM 干渉において満たされる 2 光子の交換対称性を ( $f(\omega_1, \omega_2) = f(\omega_2, \omega_1)$ ) を導入すると、

$$P(\tau) = \frac{1}{16} \int_0^\infty \int_0^\infty d\omega_3 d\omega_4 |f(\omega_3, \omega_4)|^2 [\cos(\omega_3 + \omega_4)\tau + 1] \\ = \frac{1}{2} \left[ 1 + \int_0^\infty d\omega_+ F_2(\omega_+) \cos(\omega_+\tau) \right] \quad (1.4.21)$$

と計算できる。ここで、

$$F_2(\omega_+) \equiv \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty d\omega_- |f(\omega_1, \omega_2)|^2 \quad (1.4.22)$$

である。

ここで、NOON 干渉によって得られる 2 次の相関関数を次のように定義する。

$$G_2(\tau) \equiv \int_{-\infty}^\infty d\omega_+ F_2(\omega_+) e^{-i\omega_+\tau} \quad (1.4.23)$$

すると、 $P(\tau)$  と  $F_2(\omega_+)$  は次のように得られる。

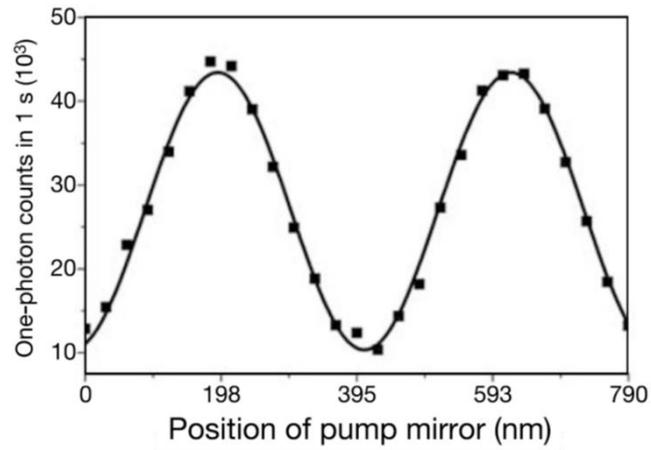
$$P(\tau) = \frac{1}{2} [1 - \text{Re}\{G_2(\tau)\}] \quad (1.4.15)$$

$$F_2(\omega_+) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\tau G_2(\tau) e^{i\omega_+\tau} \quad (1.4.16)$$

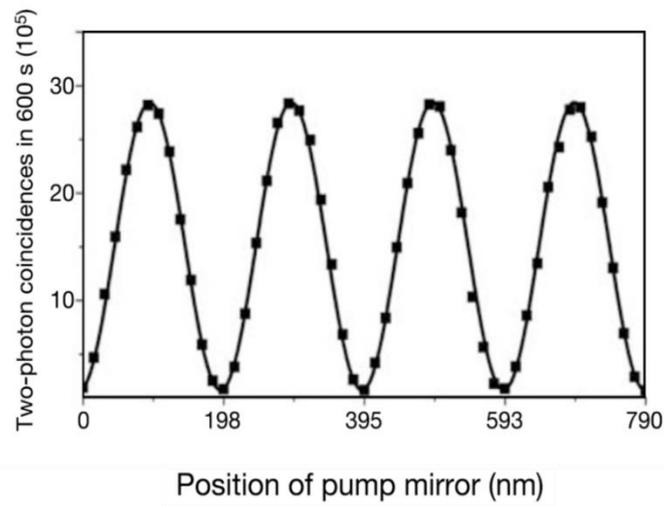
NOON 干渉波形は、HOM 干渉波形とは対照的に干渉波形のパラメータとして周波数和 ( $\omega_+ = \omega_1 + \omega_2$ ) に対応する振動を持ち、周波数が等しい 2 つの光子を用いた NOON 干渉波形(図 1-4-6 (a))は 1 光子の Mach-Zehnder 干渉波形(図 1-4-6 (b))の半分の周期で観測される[1. 35]。また、式(1.4.22)から干渉波形のフーリエ変換から得られるスペクトルは 2 光子のスペクトル分布を周波数差 ( $\omega_- = \omega_1 - \omega_2$ ) 方向に積分した和周波スペクトルが得られることが分かる。

HOM 干渉波形は光子対の差周波スペクトル、NOON 干渉波形は光子対の和周波スペクトルとフーリエ変換の関係にあることを説明してきた。これらの 2 次の相関関数と光子対のスペクトルとの関係は通常の Wiener-Khinchin の定理の拡張として、Extended-Wiener-Khinchin の定理と呼ばれる。2 次の相関関数を利用した光子対のスペクトルの取得は古典干渉を用いたフーリエ変換分光では不可能であり、光子対の新たな分光アプローチとしての利用が期待できる。これまでに非線形結晶から生成された光子対による Extended-Wiener-

Khinchin の定理の実証が行われてきたが、実用的な分光計測への適用に向けて、原子や固体中の実共鳴状態から生成された光子対に対しての実証実験が望まれる。



(a)



(b)

図 1-4-6 (a) Mach-Zehnder 干渉波形と(b)NOON 干渉波形[1. 35]

#### 1.4.4 密度行列の再構成

これまでの説明では状態ベクトル $|\psi\rangle$ を用いてきた。しかし、状態ベクトルによる記述は量子力学における純粋状態の記述には適しているが、混合状態の記述はできない。一方で、偏光において、部分的な偏光状態が存在するように、量子もつれにおいても純粋状態として量子もつれ状態のほかに、混合状態としての不完全な量子もつれ状態が存在する。そこで、量子もつれ状態の評価を定量的に行うには混合状態も含む量子状態を記述する必要がある。そこで、密度行列と呼ばれる純粋状態と混合状態を記述することが出来る表現が用いられる。実験の分野では、一般に密度行列は測定基底が有限な偏光の量子もつれ表現に用いられるが、連続的な基底をもつ周波数領域では、完全な密度行列を実際に測定から推定することは困難である。そこで、一つの周波数分布を一つの周波数基底として離散的に取り扱うことで、近似的な密度行列を再構成することが出来る。2光子量子干渉で得られたパラメータ(干渉波形の明瞭度  $V$ 、スペクトルの対称性  $p$ 、干渉波形の振動の位相  $\phi$ )を用いることで、式(1.4.17)のように2つの周波数を基底とした密度行列を再構成できることが明らかとなっている[1.34]。周波数基底は $|\omega_1\omega_1\rangle$ 、 $|\omega_1\omega_2\rangle$ 、 $|\omega_2\omega_1\rangle$ 、 $|\omega_2\omega_2\rangle$ である。

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & p & \frac{V}{2}e^{-i\phi} & 0 \\ 0 & \frac{V}{2}e^{i\phi} & 1-p & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.4.17)$$

さらに、得られた密度行列からタングル( $T$ : tangle)と呼ばれる光子対の量子もつれの度合いを算出でき、量子もつれの定量的な評価が可能であるが、密度行列に関する説明は量子状態トモグラフィに関して述べている 1.6.2 で行う。

## 1.5. 2光子スペクトル計測

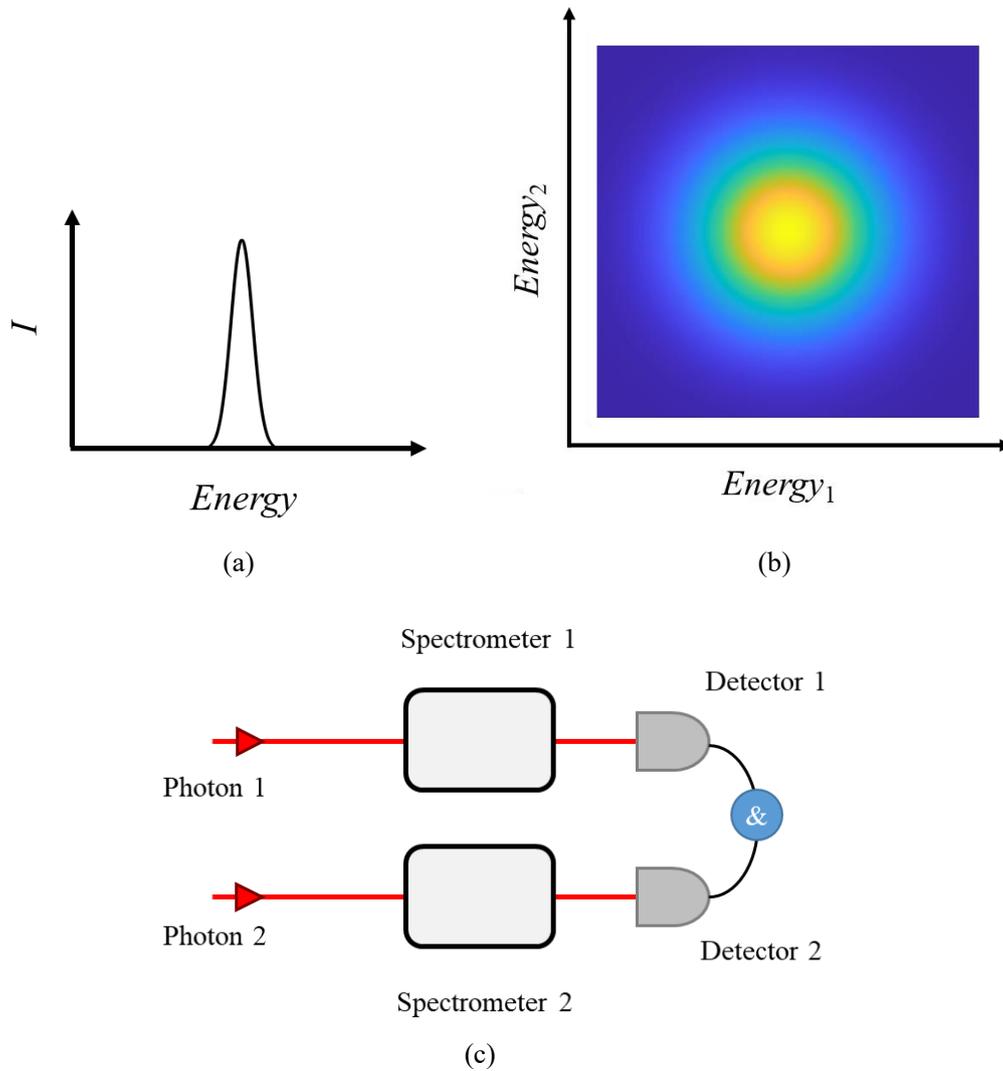


図 1-5-1 (a) 通常のスペクトルと(b)2光子スペクトル  
(c)2光子スペクトルの測定系の概念図

通常、スペクトル測定では図 1-5-1(a)のような横軸にエネルギー、縦軸に強度を取った強度スペクトルが用いられることが多い。しかし、量子もつれ光子対のような複数の光子間でエネルギーの相関を持つ光子の場合、通常のスペクトル測定ではそれぞれの光子のスペクトルが得られるのみで、光子対のエネルギー情報の一部しか反映することが出来ない。そこ

で、前節では光子対のスペクトルの一部を取得する計測手法として、2光子量子干渉を用いた。横軸に2光子のエネルギー差・和とする2光子のスペクトルの取得を実証した。一方で、光子対のスペクトル情報は2光子のエネルギー差・和だけでなく、2次元的に分布している。そこで、量子光学研究においては2光子のエネルギー情報を忠実に表現するために図1-5-1(b)のような横軸と縦軸にそれぞれの光子1と光子2としてその同時係数値をカラーマップで表現する2光子スペクトル計測が用いられることがある。2光子スペクトルは図1-5-1(c)のような光子対に対して分光器や可変バンドパスフィルを用いて透過波長を制限し、透過波長を2次元的に掃引しながら同時計数計測を行うことで2次元的なスペクトル分布を観測する。この2光子スペクトル分布を横軸に射影することを考えると、得られるスペクトル情報は縦軸の影響を無視したものである。そのため、横軸を光子1のエネルギーと定義すると横軸への射影スペクトルは光子1のスペクトルであると言える。同様に、縦軸を光子2のエネルギーとすると、縦軸に射影したスペクトルは光子2のスペクトルに対応している。2光子スペクトル分布を横軸もしくは縦軸に射影したスペクトルは古典的なスペクトル測定で得られる1光子のスペクトルに対応しているが、2光子スペクトル分布が元々同時計数計測を用いて測定されていることから、同一エネルギー帯域に重なっている背景光の影響などが取り除かれている。さらに、原点を通る $+45^\circ$ 方向の直線は2光子のエネルギー差が0に保たれている直線である。この直線を平行移動させると2光子のエネルギー差を任意の値に保った直線に対応している。一方で、 $-45^\circ$ 方向の直線は2光子のエネルギー和が一定に保たれており、この直線を平行移動させることで任意の値で2光子のエネルギー和が保たれる直線を得ることが可能である。2光子スペクトル分布のうち、 $+45^\circ$ 方向の成分をすべて足し合わせたものは2光子のエネルギー差が一定に保たれた成分の和となる。例えば、 $+45^\circ$ 方向の対角線上のすべての値の和はエネルギー差0の成分の和となり、対角線を $\Delta E$ 平行移動させた直線上の成分をすべて足し合わせるとエネルギー差が $\Delta E$ に対応する成分の和が得られる。これは2光子スペクトル分布を $-45^\circ$ 方向の直線に射影する操作に対応しており、結果として得られるスペクトルは2光子のエネルギー差を変数として持つエネルギー差スペクトルとなる。逆に、 $-45^\circ$ 方向の成分を $+45^\circ$ 方向の直線に向かって射影したスペクトルは2光子のエネルギー和スペクトルに対応している。今回は典型的な例として2光子のエネルギー差・和スペクトルについて説明したが、実際には $\pm 45^\circ$ 方向に広がりを持つ分布だけでなく、任意の傾きを持った分布が考えうる。また、物性情報が必ずしも $\pm 45^\circ$ 方向の広がりには現れるとは限らない。そのようなスペクトルに対しても2光子スペクトルであれば対応するエネルギー軸に沿って射影処理をすることで、任意のエネルギー軸に対して評価が可能である。例えば、図1-5-2(a)のような $-45^\circ$ 方向に広いスペクトル分布を持つ光子対を考えると、これを縦軸・横軸に射影して得られる1光子のスペクトル幅は幅の広いエネルギー差方向の $-45^\circ$ 方向の広がりによる影響を強く受け、エネルギー和方向の $+45^\circ$ 方向の広がり幅はほとんど反映されない。しかし、光子対のエネルギー差・和スペクトルとして $\pm 45^\circ$ 方向に射影したスペクトルではエネルギー和方向のスペクトル幅を評価することが可能であり、通常の

スペクトル計測では観測できないスペクトル幅の評価が可能となる。

この2光子スペクトル計測は別名 **Joint Spectral Intensity** として、量子光学分野において生成された光子対が周波数領域において無相関であることを実証するために用いられてきた [1. 36]。たとえば、2次元スペクトル上で円形の分布を持つ場合、2光子は周波数領域で相関を持たない、完全に無相関かつ識別不可能な状態であるといえる。それ以外にも、図 1-5-2(b)のように水平・垂直方向に分布している場合は周波数相関を持たず、かつ識別が可能であることを表している。このように、2光子スペクトルでは2光子量子干渉と異なり、2光子が識別不可能を持たない場合でもスペクトル情報の抽出が可能であるという利点がある。さらに、2光子スペクトル計測では周波数フィルタ等を用いないため単一光子検出器には背景光を含むすべての光が入射していた。そのため、励起光強度が比較的低い領域で単一光子検出器のカウントが飽和してしまう欠点があった。しかし、2光子スペクトル計測では分光器を用いることから検出器に入射する帯域を制限することができ、2光子量子干渉測定時と比較して高い励起光での実験を可能とする。これは、光子対のカウントが上昇するために測定時間の短縮にもつながるが、より測定条件の悪い高温領域の測定などが可能であることを示唆している。これらの特徴から、2光子スペクトル計測はより汎用性の高い光子対の分光手法として注目している。

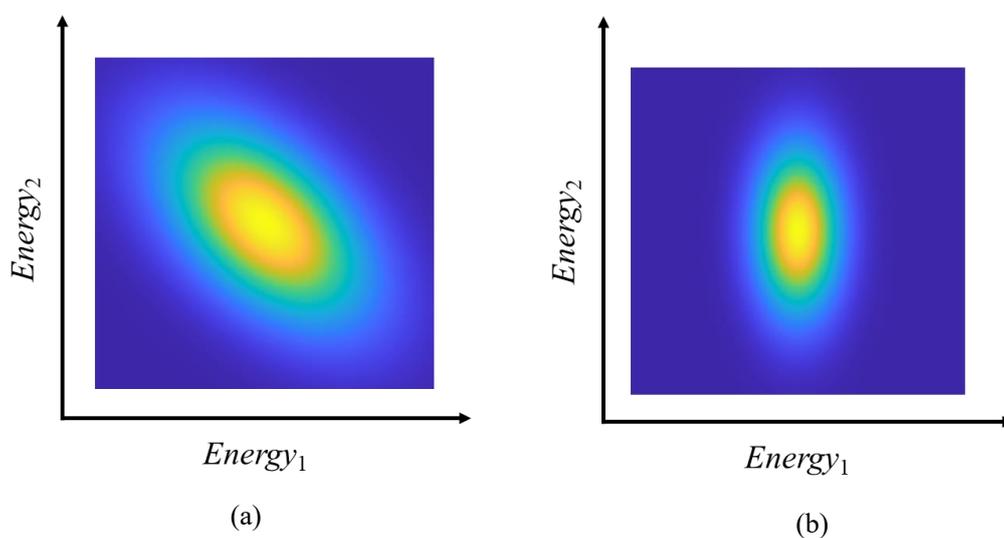


図 1-5-2 (a) 負の相関を持つ光子対の2光子スペクトルと  
(b) 1光子が広い分布を持つ光子対の2光子スペクトル

## 1.6 量子状態トモグラフィ

光は周波数領域においては独立のエネルギー状態を連続的にとることができるため、有限の独立なエネルギー基底で完全に表現することができない。そのため、実際のスペクトルにおいては各プロットの横軸と縦軸をエネルギー基底の組み合わせとして有限の基底に切り分けて表現される。一方で、偏光の自由度では光は水平・垂直偏光などの有限な偏光基底によって表現できる。一般に電磁気学においてはストークスパラメータやジョーンズベクトルが偏光表現として用いられる。ストークスパラメータは4つのパラメータで定義され、いくつかの偏光基底に射影した透過光強度の測定を行うことで再構成することが可能である。光子描像における偏光状態はストークスパラメータに対応づけた $2 \times 2$ の密度行列によって説明することができる。一方で、複数の光子間で偏光の相関を持つときにはストークスパラメータによってその偏光状態を記述することはできない。そこで、偏光量子もつれ光子対を取り扱う量子光学研究では偏光状態は2光子に拡張されたストークスパラメータを用いて $4 \times 4$ の密度行列によって表現される[1.37, 38]。本節では光子対の偏光状態の記述やその評価について説明していく。まず、密度行列の基本的な概念である線形トモグラフィについて触れる。その後、実際の実験で一般的に用いられる最尤推定による量子状態トモグラフィについて述べる。

### 1.6.1 密度行列と量子状態トモグラフィ

ストークスパラメータは光を次のような偏光成分に分解したときの電場振幅を用いて、式(1.6.1)のように表される。

水平偏光:  $E_x$ 、垂直偏光:  $E_y$ 、 $+45^\circ$ 偏光:  $E_D$ 、 $-45^\circ$ 偏光:  $E_A$ 、右回り円偏光:  $+45^\circ$ 成分 $E_R$ 、左回り円偏光:  $+45^\circ$ 成分 $E_L$

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle |E_x|^2 \rangle + \langle |E_y|^2 \rangle \\ S_1 &= \langle |E_x|^2 \rangle - \langle |E_y|^2 \rangle \\ S_2 &= \langle |E_D|^2 \rangle - \langle |E_A|^2 \rangle \\ S_3 &= \langle |E_R|^2 \rangle - \langle |E_L|^2 \rangle \end{aligned} \quad (1.6.1)$$

$S_0$ は光強度、 $S_1$ は水平・垂直方向における直線偏光度、 $S_2$ は斜め方向における直線偏光度、 $S_3$ は円偏光度に対応している。さらにストークスパラメータには次の関係が成り立つ。

$$S = \frac{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}{S_0^2} \leq 1 \quad (1.6.2)$$

$S=1$ の時、光が完全に偏光していることを表し、ポアンカレ球上では表面に位置する。 $S=0$ の時、光が完全に無偏光状態であることを表し、ポアンカレ球においては球の中心に位置する。これらは次の式で表されるパウリ行列 $\sigma_i$ との関係を用いることで1光子の密度行列と対応付けることが可能である。

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^3 S_i \sigma_i \quad (1.6.3)$$

ここで、パウリ行列は次の式で定義される。

$$\sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.6.4)$$

光子が偏光の自由度において純粋状態であるとき  $\sum_{i=1}^3 S_i^2 = 1$  となり、完全混合状態のとき  $\sum_{i=1}^3 S_i^2 = 0$  となることからストークスパラメータとの対応関係がよくわかる。

次に、2光子における密度行列を考えると、2光子に拡張したパウリ行列は  $\nu = 0, 1, 2, \dots, 15$ 、独立な変数  $i = 0, 1, 2, 3$ 、 $j = 0, 1, 2, 3$  を用いて次の式で書かれる。

$$\Gamma_\nu = \sigma_i \otimes \sigma_j \quad (1.6.5)$$

2光子に拡張したパウリ行列は  $4 \times 4$  の行列で表現され、その密度行列は式(1.6.6)で記述される。

$$\hat{\rho} = \frac{1}{4} \sum_{\nu=0}^{15} \Gamma_\nu r_\nu \quad (1.6.6)$$

なお、 $r_\nu = \text{Tr}(\Gamma_\nu \hat{\rho})$  である。

任意の偏光基底  $|\psi_\nu\rangle$  による射影測定における光子係数  $n_i$  と密度行列の関係は次のようになる。

$$n_\nu = N \sum_{\mu=0}^{15} B_{\nu,\mu} r_\mu \quad (1.6.7)$$

ここで、 $N$  は被測定光の光子数である。なお、 $B_{\nu,\mu} = \langle \psi_\nu | \Gamma_\mu | \psi_\nu \rangle$  は実測値から算出が可能な  $16 \times 16$  で表現される行列である。 $B_{\nu,\mu}$  が正則であるとき、式(1.6.7)は次のような式に書き換えられる。

$$r_\nu = N^{-1} \sum_{\mu=0}^{15} (B^{-1})_{\nu,\mu} n_\mu \quad (1.6.8)$$

上式を用いて密度行列を計算すると、

$$\hat{\rho} = N^{-1} \sum_{\nu=0}^{15} M_\nu n_\nu \quad (1.6.9)$$

$$M_{\nu} = \sum_{\mu=0}^{15} (B^{-1})_{\nu,\mu} \Gamma_{\mu} \quad (1.6.10)$$

が得られる。式(1.6.9)から、2光子の偏光の密度行列は16個の偏光基底によって射影測定を行うことで再構成することが可能である。

このように複数の測定基底による結果から偏光の量子状態を表す密度行列を算出する手法を線形量子状態トモグラフィと呼ぶ[1.37]。しかし、実際の測定結果から密度行列を算出する場合、観測される光子計数値の揺らぎにより、取得される密度行列が物理的に満たすべきエルミート性・固有値が非負である・規格化されているといった条件を満たさない場合がある。そこで、実際の測定結果から密度行列を算出するには最尤推定法を用いて、前述の物理的に満たすべき条件を与えたもとで密度行列の推定を行っている。固有値が非負である行列  $A$  は任意のベクトル  $|\psi\rangle$  に対して次の式を満たす。

$$\langle \psi | A | \psi \rangle \geq 0 \quad (1.6.11)$$

さらに、 $A$  はコレスキー分解により三角行列  $T$  を用いて次のように記述が可能である。

$$A = T^{\dagger} T \quad (1.6.12)$$

2光子の密度行列は  $4 \times 4$  の行列で表現されることから、三角行列  $T$  は次のように表すことができる。

$$T = \begin{pmatrix} t_1 & 0 & 0 & 0 \\ t_2 + it_3 & t_4 & 0 & 0 \\ t_5 + it_6 & t_7 + it_8 & t_9 & 0 \\ t_{10} + it_{11} & t_{12} + it_{13} & t_{14} + it_{15} & t_{16} \end{pmatrix} \quad (1.6.13)$$

この行列から、物理的要請を満たす密度行列  $\rho$  を次の式のように表願することができる。

$$\rho = \frac{T^{\dagger}(t)T(t)}{\text{Tr}(T^{\dagger}(t)T(t))} \quad (1.6.14)$$

16個の測定基底により得られた光子計数値に対して式(1.6.14)を満たすように  $t_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 16$ ) を算出することで密度行列を取得できる。

揺らぎを持つ光子計数が  $\bar{n}_{\nu}$  を中心に正規分布を持つとすると、実測値の組み合わせ  $n_{\nu}$  ( $\nu = 0, 1, \dots, 15$ ) を取得する確率は規格化定数  $N$  と標準偏差  $\sigma_{\nu}$  を用いて次の式で表される。

$$P(n_1, n_2, \dots, n_{16}) = \frac{1}{N} \prod_{v=1}^{16} \exp \left[ -\frac{(n_v - \bar{n}_v)^2}{2\sigma_v^2} \right] \quad (1.6.15)$$

したがって、測定結果に対する尤度関数は次のように表現できる。

$$P(n_1, n_2, \dots, n_{16}) = \frac{1}{N} \prod_{v=1}^{16} \exp \left[ -\frac{(N \langle \psi_v | \rho(t_1, t_2, \dots, t_{16}) | \psi_v \rangle)^2}{2N \langle \psi_v | \rho(t_1, t_2, \dots, t_{16}) | \psi_v \rangle} \right] \quad (1.6.16)$$

実験では図 1-6-1 のように 2 つの光子に対して 1/2 波長板、1/4 波長板、偏光子によって構成される偏光計を用いて偏光射影測定を行う。16 個の偏光基底の組み合わせに対して偏光子を透過してそれぞれの単一光子検出器に入射する光子の同時計数を計測している。密度行列の算出は Illinois 大学の Paul G. Kwiat 氏の公開プログラムを用いている。

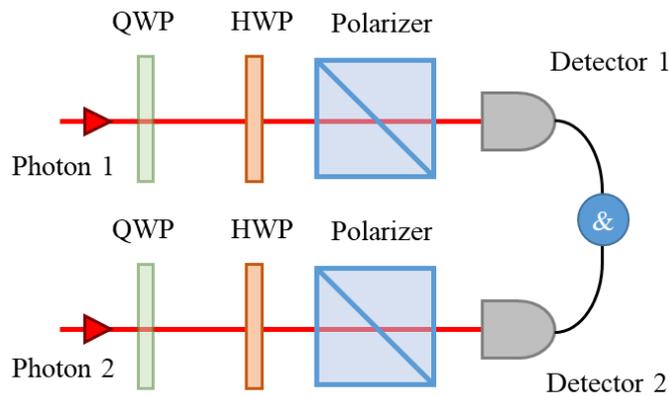


図 1-6-1 偏光計の概念図

## 1.6.2 エンタングルメントの評価

実際に測定から得られた密度行列は、そのままの状態では 2 光子の偏光状態の直感的な評価が難しい。そこで、密度行列から算出されるいくつかのパラメータを用いて光子対の偏光状態を議論することが多い。ここでは光子対の量子もつれの度合いに対応するタングル (Tangle) や混合状態の度合いに対応するリニアエントロピー (Linear Entropy) などに関して述べる。

### (A) タングル

スピントリップ行列と呼ばれる行列  $\Sigma$  を次の式(1.6.17)で定義する。

$$\Sigma \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.6.17)$$

スピントリップ行列を光子対の密度行列 $\hat{\rho}$ に対して次のように作用させる。

$$R = \hat{\rho}\Sigma\hat{\rho}^T\Sigma \quad (1.6.18)$$

上式において T は転置を表している。R の固有値 $r_i$ を $r_1 \geq r_2 \geq r_3 \geq r_4$ と並べると、コンカレンス(Concurrence)は次式で定義される。

$$C = \text{Max}\{0, \sqrt{r_1} - \sqrt{r_2} - \sqrt{r_3} - \sqrt{r_4}\} \quad (1.6.19)$$

さらに、量子もつれの度合いであるタングル T は次のように定義される。

$$T = C^2 \quad (1.6.20)$$

$T=0$  の時、光子対は完全混合状態となり、 $T=1$  の時は光子対が最大量子もつれ状態に対応している。

密度行列から算出できる量子もつれの指標はいくつか知られているが、CuCl 半導体単結晶中の励起子分子から生成された光子対について、初めて偏光の量子もつれが確認されたのはタングルによる評価である。そこで、本研究においてもこれまで報告されている結果との比較のために量子もつれの指標としてタングルを用いた。

## (B) リニアエントロピー

光子対の偏光状態の純度(purity)は次のように定義される。

$$p = \text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} \quad (1.6.21)$$

上式では $p$ は 1/4 から 1 の間で変化する。そこで、2qbit の系における混合状態の度合いとして 0 から 1 の値で変化するように規格化すると、次の式のようなになる。

$$S_L = \frac{4}{3}(1 - \text{Tr}\{\hat{\rho}^2\}) \quad (1.6.22)$$

$S_L$  はリニアエントロピーと呼ばれ、 $S_L=0$  の時は純粋状態、 $S_L=1$  の時に完全混合状態となっている。

## 1.7 CuCl 半導体単結晶

CuCl 単結晶は閃亜鉛鉱構造の化合物半導体であり、 $\Gamma$  点において価電子帯が極大、伝導帯が極小となる、直接遷移型半導体である。ワニエ型の自由励起子が安定して存在できることから、励起子物性におけるモデル物質として深く研究されてきた[1. 14-17]。閃亜鉛鉱型結晶の価電子帯は $\Gamma$  点において 6 重に縮退しているがスピン軌道相互作用により 2 重縮退の $\Gamma_7$ と 4 重縮退の $\Gamma_8$ に分裂している。通常の閃亜鉛鉱構造の結晶のバンド構造は 4 重縮退した $\Gamma_8$ バンドが最上位となるが、CuCl 単結晶は 2 重縮退した $\Gamma_7$ バンドが最上位となる。なお、スピン軌道相互作用エネルギーは 73 meV である。価電子帯 $\Gamma_7$ -伝導帯 $\Gamma_6$ に作られる励起子を $Z_3$ 励起子と呼び、価電子帯 $\Gamma_8$ -伝導帯 $\Gamma_6$ に作られる励起子を $Z_{1,2}$ 励起子と呼ぶが、CuCl 半導体単結晶では最低励起子状態は $Z_3$ 励起子であり、一般に励起子と呼ぶ場合は $Z_3$ 励起子を指す。 $Z_3$ 励起子はポラリトン描像により記述できることが知られており、分散関係はポラリトンの 2 光子吸収[1. 39]や 2 光子共鳴ラマン散乱[1. 40]などにより調べられている。

1968 年に励起子分子の緩和過程の 1 つである M 発光が観測された[1. 41]ことにより、CuCl 単結晶中の励起子分子の存在が明らかになった。その後、2 光子共鳴による励起子分子の生成も確認され、励起子分子の物性に関しても四光波混合や 2 光子共鳴ラマン散乱測定などにより解明が進められてきた。これまでの研究で調べられてきた CuCl に関するパラメータを表 1-7-1 に示す。

表 1-7-1 CuCl 半導体単結晶のパラメータ

Parameter	Symbol	Value	Reference
格子定数		0.5409 nm	[1. 43]
音速(LA フォノン)	$u$	$3.6 \times 10^5$ cm/s	[1. 44]
バンドギャップエネルギー	$E_g$	3.3990 eV	[1. 45]
Z <sub>3</sub> 横波励起子エネルギー	$E_T$	3.20224 eV	[1. 46]
Z <sub>3</sub> 縦波励起子エネルギー	$E_L$	3.20788 eV	[1. 46]
LT 分裂エネルギー	$\Delta LT$	5.64 meV	[1. 47]
励起子の有効(並進)質量	$m_{ex}$	$2.3 m_0$	[1. 47]
励起子の有効(換算)質量	$\mu$	$0.39 m_0$	
Z <sub>3</sub> 励起子束縛エネルギー	$G_{ex}$	197 meV	[1. 45]
Z <sub>3</sub> 励起子ボーア半径	$a_{ex}$	0.703 nm	
励起子分子エネルギー	$E_{bi}$	6.372 eV	[1. 48]
2 光子吸収エネルギー	$E_{GTA}$	3.1861 eV	[1. 48]
励起子分子の有効質量	$m_{bi}$	$5.29 m_0$	[1. 47]
背景誘電率	$\epsilon_\infty$	5.59	[1. 47]
電子の有効質量	$m_e$	$0.5 m_0$	[1. 46]
正孔の有効質量	$m_h$	$1.8 m_0$	[1. 46]

### 1.7.1 励起子ポラリトン

ポラリトンは半導体中の光入射によって生じる物質の分極とその分極が誘起する電磁波の連成波であり、量子力学的には準粒子として扱われる。励起子の緩和により生じるポラリトンを励起子ポラリトンと呼ぶが、本節ではこの励起子ポラリトンの分散特性について説明する。

励起子ポラリトンの分極場と電磁場の電磁気学的な理論は Hopfield により導出された[1.42]。古典電磁気学ではその分散関係はマクスウェル方程式から導出される。誘電体中のマクスウェル方程式は物質の背景誘電率 $\epsilon_\infty$ を用いて次の式で書かれる。

$$\epsilon_\infty \ddot{E} - c^2 \nabla^2 E = -4\pi \ddot{P} \quad (1.7.1)$$

上式に対して次の式で与えられる分極振動の方程式を用いると式(1.7.3)の分散関係が求められる。

$$\ddot{P} + \omega_T^2 P = \alpha_0 \omega_T^2 E \quad (1.7.2)$$

$\omega_T$  は分極の固有振動数であり、 $\alpha_0$  は分極率 $\chi$ と真空中の誘電率 $\epsilon_0$ の積であり、静的誘電率とよぶ。

$$P = \frac{\alpha_0 \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} E \quad (1.7.3)$$

これを次の式(1.7.4)で定義される誘電関数に代入すると、式(1.7.5)が得られる。

$$\epsilon(\omega) E = \epsilon_\infty E + 4\pi P \quad (1.7.4)$$

$$\frac{c^2 |\mathbf{k}|^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{4\pi \alpha_0 \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (1.7.5)$$

式(1.7.5)に対して縦波周波数 $\omega_L$ について、 $\epsilon(\omega_L) = 0$ であることを代入すると、

$$\omega_L = \omega_T \sqrt{1 + \frac{4\pi \alpha_0}{\epsilon_\infty}} \quad (1.7.6)$$

と得られる。これを式(1.7.5)に代入すると、

$$\frac{c^2 |\mathbf{k}|^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (1.7.7)$$

が得られる。なお、 $\omega_{T,L} = E_{T,L}/\hbar$ である。これをエネルギーと波数の式に書き換えると、

$$\frac{\hbar^2 c^2 |\mathbf{k}|^2}{E^2} = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{E_L^2 - E^2}{E_T^2 - E^2} \quad (1.7.8)$$

となり、ポラリトンの分散曲線を与える。 $E_L$ 、 $E_T$  はそれぞれ双極子-双極子相互作用によって分裂した縦波、横波励起子のエネルギーに対応している。 $E_L$ 、 $E_T$  に対してそれぞれ並進運動によって波数に依存する運動エネルギーを考慮すると、

$$E_{T,L}(\mathbf{k}) = E_{T,L} + \varepsilon_\infty \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m_{ex}} \quad (1.7.9)$$

これを用いてポラリトンの分散曲線を  $k$  について解くと、

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_\infty} \left( \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7.10)$$

ここで、波数の実数部のエネルギーの低い方が下枝ポラリトン、高いほうが上枝ポラリトンに対応する。表 1-7-1 を元にパラメータを入力した時の分散曲線を図 1-7-1 に示す。

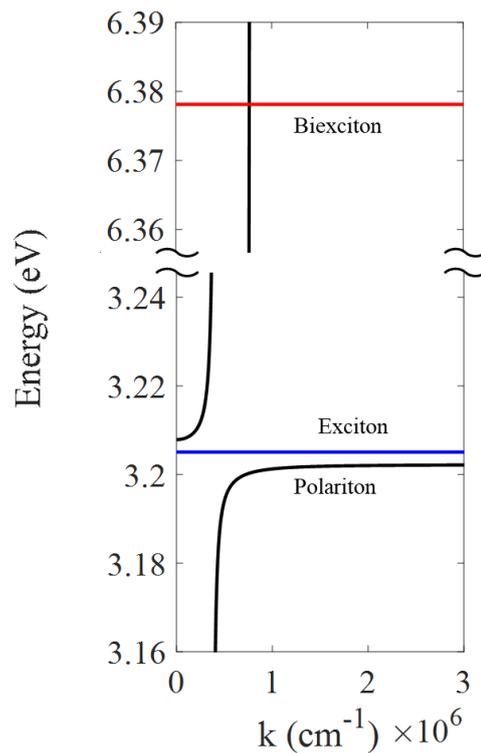


図 1-7-1 CuCl 中のポラリトンの分散曲線

### 1.7.2 2光子共鳴ハイパーパラメトリック散乱(RHPS)

2つの励起子がクーロン相互作用によってさらに束縛しあうことで安定した状態を励起子分子と呼ぶ。励起子分子は通常、結晶内で励起子を高密度に生成することで生成される。一方で、励起子分子のエネルギーの1/2の励起光を入射することで巨大2光子吸収(Giant Two-Photon Absorption: GTA)と呼ばれる強い吸収が生じ、励起子分子が直接生成されることが1973年に明らかになった[1.49, 1.50]。この過程は2つの光子が励起子分子を生成し、さらにその緩和によって2つの励起子ポラリトンが生成されることから、3次の非線形光学応答として発生し、これを2光子共鳴ハイパーパラメトリック散乱(Resonant Hyper-Parametric Scattering: RHPS)と呼ぶ。CuClのRHPS過程においてはエネルギーと波数ベクトルの異なる2個のポラリトンが生成され結晶表面で光子に変換される。この散乱過程は励起子分子の位相緩和時間内で生じるため、散乱された2光子は励起子分子のコヒーレンスを反映して散乱される。

CuCl半導体単結晶の典型的なRHPS散乱光スペクトルを図1-7-2に示す。励起子分子には次で示す2つの緩和過程が確認されている。

$$XX \Rightarrow \text{HEP} + \text{LEP} \quad (1.7.11)$$

$$XX \Rightarrow \text{HEP}' + M_T^R \quad (1.7.12)$$

ここで、HEP(High Energy Polariton)とLEP(Low Energy Polariton)は励起光のそれぞれ高いエネルギー側と低いエネルギー側に散乱されるポラリトンに対応している。この2光子は励起光の入射方向と同方向の前方に散乱され、図1-7-3に示すように大きな散乱角度依存性を有する[1.48]。HEP'はHEPよりも高エネルギー側で見られ、励起子のエネルギーと近いことから多くは再吸収される。また、 $M_T^R$ は励起子分子が横波励起子に遷移した時の発光スペクトルであり、励起子分子発光の $M_T$ バンドの近辺に現れる。 $M_T^R$ は励起光の入射方向とは反対方向に発生する後方散乱であるが、試料表面で一部が反射されることから、微弱ながら前方散乱光としても確認できる。 $M_T^R$ よりさらに低エネルギー側には励起子分子の縦波励起子への遷移によって生じる $M_L$ が確認できる。励起子の発光は結晶の前方と後方の双方に散乱されることが分かっている。この $M_T^R$ と $M_L$ のエネルギー差は縦横分裂エネルギーに対応しており、CuCl半導体単結晶では縦横分裂エネルギーが大きいことからこれらが明確に分離して観測可能である。また、 $M_T^R$ と $M_L$ が鋭く現れているのは励起子分子がバンド内緩和を受けていない、コールドな発光でありフォノン散乱などの影響を受けていないことを表している。励起子分子にフォノン散乱などによる運動量緩和が生じると、この $M_T^R$ と $M_L$ は広がっていき、Mバンドとして広いエネルギー幅を持つようになる。

基底状態から2光子吸収を用いて励起子分子を直接生成することを考える。この時の励

起子分子の緩和過程において全角運動量は励起子分子( $J = 0$ )→中間状態( $J = 1$ )→基底状態( $J = 0$ )のように変化する。この時、中間状態の磁気量子数 $m$ は-1、0、1を取りうるが、 $m = 0$ は縦波励起子に対応するが、横波励起子よりも高いエネルギーを持つ。一方で、 $m = -1$ と $m = 1$ はエネルギー的に縮退していることから、区別することができない。そのため、励起子分子の緩和過程における励起子分子の波動関数は区別できない2つの磁気量子数を考慮すると次のように記述できる。

$$|J, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, +1\rangle_{\text{ex}}|1, -1\rangle_{\text{ex}} + |1, -1\rangle_{\text{ex}}|1, +1\rangle_{\text{ex}}) \quad (1.7.13)$$

これを光子の偏光に対応させると、次式のような偏光の量子もつれ状態を形成していることが分かる。

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle|R\rangle + |R\rangle|L\rangle) \quad (1.7.14)$$

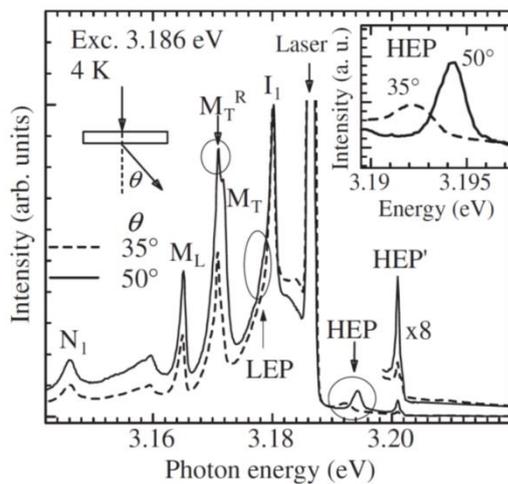


図 1-7-2 典型的な RHPS 散乱光スペクトル[1.51]

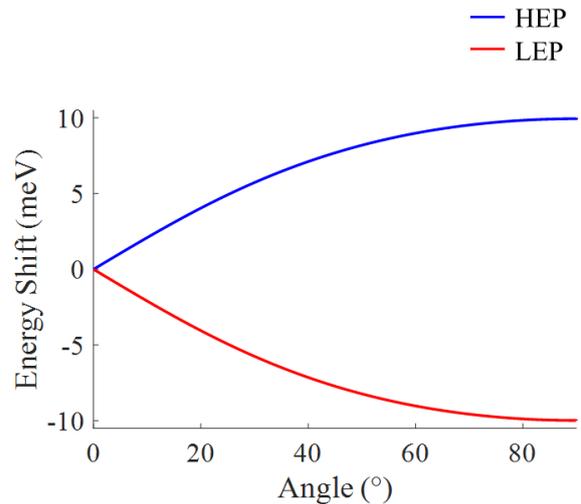


図 1-7-3 HEP、LEP の散乱角度依存性

## 1.8 本研究の目的

本研究では、本章で述べた量子光学計測手法を用いて CuCl 半導体結晶中の励起子分子から生成された光子対の分光を行う。その結果から量子分光計測によって得られる物性を明らかにし、量子分光計測としての実証実験を行うことを目的としている。2 光子量子干渉、2 光子スペクトル計測、量子状態トモグラフィはそれぞれ量子光学分野における 2 光子の識別不可性の確認などに用いられてきた。量子光学研究では一般に非線形光学結晶から生成される光子対を用いており、これらの計測手法から抽出できるのは励起光のスペクトル情報や設計された非線形結晶の位相整合条件などである。一方で、半導体中の励起子分子から生成される光子対は実励起状態を介して生成されることから、励起子分子の緩和の情報を含んでいる。そこで、励起子分子から生成される光子対に対して、量子光学計測手法を適用することで励起子物性の抽出を目指す。周波数領域の評価には 2 光子量子干渉計測と 2 光子スペクトル計測、偏光自由度の評価には量子状態トモグラフィを用いることで得られた結果をこれまでに調べられてきた励起子物性と比較し、従来手法によって得られる物性と量子分光計測によって得られる情報の対応関係を明らかにしていく。さらに、従来の分光では取得が困難であった量子もつれの指標から励起子物性を評価する。

## 第2章 予備実験

本章では、試料の光励起に用いたモードロックレーザー、試料の冷却に用いたクライオスタット、光子対検出に用いた単一光子検出器と時間相関測定器、RHPS 散乱光に対する周波数フィルタとして用いた分光器について述べる。

### 2.1 実験装置

#### 2.1.1 モード同期レーザー

非線形光学応答の観測には、高い励起光強度が必要とされるが、通常の連続波(CW)レーザーでは十分な励起光強度を得るためには非常に強力なレーザーが求められ、レーザー光自体の扱いが難しくなるだけでなく、レーザーを照射する試料の損傷や発熱の対策が求められる。そこで、非常に短い時間のみ強いピーク強度を持つレーザーを用いることで、時間平均強度を低く抑えることができ、試料の損傷などを抑えられるパルスレーザーが広く用いられる。レーザーのパルス化にはチョッパーや音響光学変調器(AOM)で時間的に切り抜く方式やカーレンズによる手法が一般的である。CW レーザーから切り抜く手法では切り出していない時の光は損失となり、高い強度を持つ超短パルスの発生が困難であることから、ピコ秒以下の時間幅を持つパルスレーザーの発振にはカーレンズによる手法が用いられる。

本論文における実験でも CuCl 単結晶の励起のために、狭帯域なスペクトルバンド(FWHM=0.24 nm)を持つピコ秒パルスレーザーと広帯域なスペクトルバンド(FWHM=2.8 nm)を持つフェムト秒レーザーの2種類のモード同期レーザーを用いた。ピコ秒レーザーは Coherent: Mira 900 を用いている。このレーザーはグリーン系の CW レーザーである Coherent: Verdi を入射することでパルス発振する。なお、Mira 900 内部のプリズムを変更することでフェムト秒パルスレーザーにすることも可能である。フェムト秒パルスレーザーには Spectra Physics: Mai Tai を用いた。それぞれのレーザーのスペクトルを図 2-1-1 に記載する。

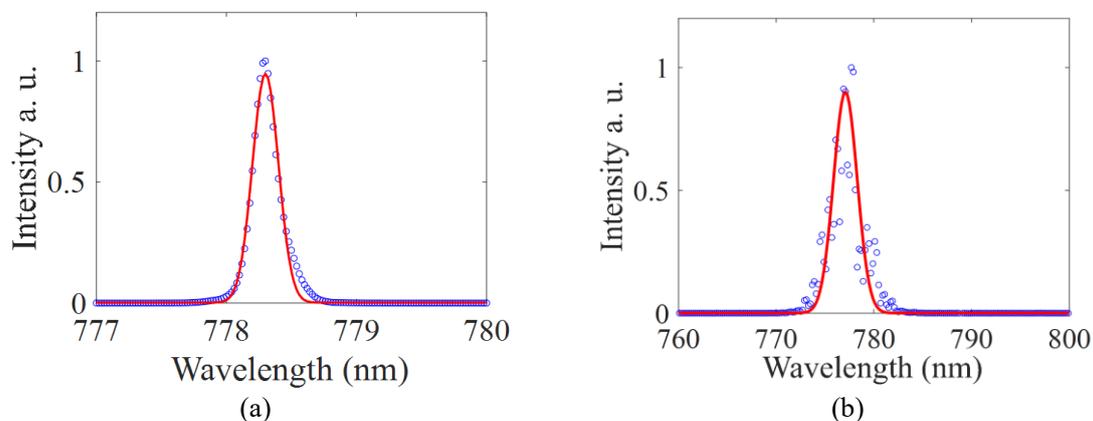


図 2-1-1 モード同期レーザーのスペクトル(a)ピコ秒レーザー、(b)フェムト秒レーザー

測定されたデータは青点で、ガウス関数によるフィッティング結果を赤の実線で示している。

### 2.1.2 クライオスタット

一般に半導体光物性の測定では、物質の温度によるフォノン散乱などの外乱の影響を排除するため、試料を低温に冷却する必要がある。そのため、試料をクライオスタットにセットし、内部を真空引きしながら冷却を行うことでヘリウムの沸点程度まで試料温度を下げて測定を行う。クライオスタットの冷却方式はヘリウム循環型の Gifford-McMahon(GM)冷凍機を用いたものと液体ヘリウムを用いたヘリウムフロータイプの2種が一般である。GM冷凍機はヘリウムの圧縮・膨張サイクルによりクライオスタット内部の熱をヘリウムガスに伝えて冷却する。ヘリウムガスが冷凍機内部で循環することからヘリウムを消費しないため長時間継続的な冷却が可能であるという利点がある一方で、冷却に数時間程度要する点やコンプレッサーによる振動が試料にまで及ぶなどの欠点も挙げられる。対して、液体ヘリウムを用いるヘリウムフロークライオスタットはヘリウムを消費するため長時間継続的に冷却することは難しいが、振動が極めて小さくさらにクライオスタット自体が小型であることから繊細な位置調整が可能である。どちらの冷却方式のクライオスタットでも通常 2.5 K 程度までは冷却可能であるが、光学実験に用いる場合は使用する光の波長に応じた光学窓が必要となる。今回は近紫外領域の光を用いるため、SiO<sub>2</sub>の光学窓を使用している。光学窓を搭載した場合、クライオスタット外部からの輻射の影響を受けることから最低温度が上昇し、3 K 程度までの冷却となる。

本論文における実験では 2 光子量子干渉測定などの振動に対して非常に敏感な測定を行うことから液体ヘリウムフロー型クライオスタット(Oxford Instruments: Microstat He)を用いた。液体ヘリウムの沸点である 4.4 K まではクライオスタットに液体ヘリウムを流し続けることで冷却可能である。4.4 K よりさらに温度を下げるためには、液体ヘリウムの流量を減少させ、液体ヘリウムが蒸発する際に奪う熱を利用する。図 2-1-2 にヘリウムフロークライオスタット概念図を示す。クライオスタット全体はヘリウム容器(100 L)、トランスファーチューブ、クライオスタット本体、ガス流量計、ポンプによって構成される。液体ヘリウムは、

①ヘリウム容器→②トランスファーチューブ→③クライオスタット

→④トランスファーチューブ→⑤ガス流量計→⑥ポンプ→⑦回収ライン

の順で流れるように接続する。クライオスタット通過後のヘリウムは蒸発してガスになっている。

実際の使用手順は次の通りである。

1. クライオスタット本体を真空ポンプで 10<sup>4</sup> Pa 程度まで真空引きする。
2. トランスファーチューブの一方を液体ヘリウム容器に、もう一方をクライオスタット

ト本体に挿入する。さらに、トランスファーチューブにポンプを接続する。

3. トランスファーチューブのバルブを 5 回転分開ける。
4. ポンプの電源を入れ、ガス流量計でポンプの流量が低下するまで待機する。
5. ポンプの流量が低下すると同時にクライオスタットの温度が下がり始める。温度計の表示が 5 K 程度になったらトランスファーチューブのバルブを全閉し、そこから 90° 開ける。
6. クライオスタットの温度がさらに下がり始める。下げ止まったらトランスファーチューブのバルブを少しだけ閉め、再度温度が下げ止まるのを待つ。
7. 手順 6. を繰り返すことで、3.7 K 程度まで冷却が可能である。この時、ガス流量計の表示は 0.7 L/hour 程度になっている。

冷却の際に消費されたヘリウムはガスとして回収ラインで回収される。マイクロスタット He は冷却時にはガスメーターの表示通り 1 時間あたり 0.7 L 程度の液体ヘリウムを消費する。本測定では最大 50 時間ほどの連続稼働が必要であるため、ヘリウム容器の液残量が 50 L 以上であることを確認してから実験を始める必要がある。

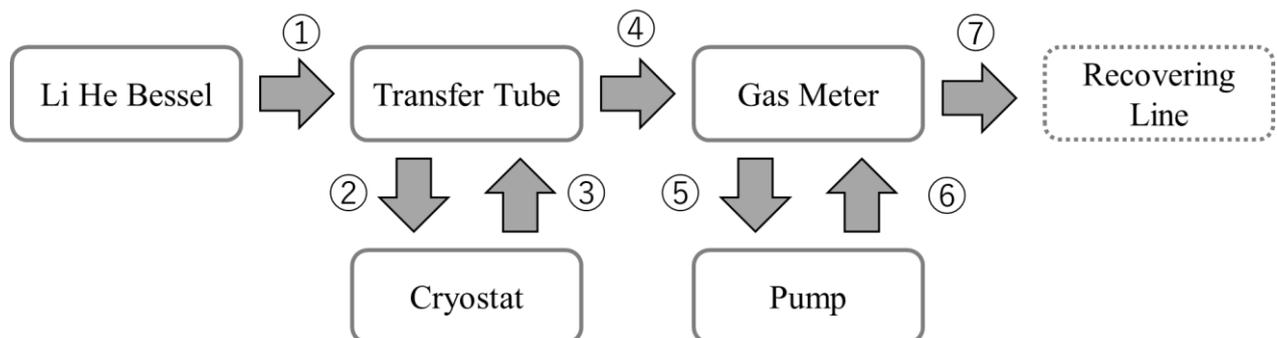


図 2-1-2 試料冷却系の全体図

### 2.1.3 単一光子検出器

実験では、量子もつれ光子対の検出のために、単一光子検出器と時間相関測定器による光子対検出を行う。本節では単一光子検出器の特性について簡単に述べる。

単一光子検出器は量子光学研究の発展とともに広く応用されるようになり、感度や応答速度、位置分解能などの性能を追求した研究が今もなお勢力的に行われている。特に、通信技術への応用が期待できる近赤外領域では、検出効率 80%を超えるもの[2.1]や時間分解能が 10 ps 以下のもの[2.2]も報告されている。現在用いられる単一光子検出器はいくつかの種類があるが、ここでは実験に用いた光電子増倍管(Photomultiplier tube: PMT)、Single photon avalanche diode(SPAD)を取り上げる。

#### 光電子増倍管(Photomultiplier tube: PMT)

PMT 内部にはフォトカソード、ダイノード、アノードが設置されており、フォトカソードに光子が衝突すると、光電効果により電子が放出される。放出された電子は、フォトカソードとアノード間に生じている電圧により加速されながらダイノードに衝突する。この時、加速により生じたエネルギーにより、衝突した電子よりも多くの電子が放出される。この過程を繰り返すことで電子を増幅している。PMT は光子検出に対応できる波長が 100 nm から 1700 nm 程度と広いことが特徴である。一般に基本構造がシンプルであることから、安価に製造が可能であるが、検出効率が 40%程度であることが多く高い検出効率を実現することが難しい。一方で、大きな受光面を得られることから、空間中を伝搬する光の検出に適している。本論文における実験では、光を波長ごとに空間的に分離させる分光器と接続して使用するために近紫外領域に感度を持つ浜松フォトニクス社の H10682-210 を用いた。この検出器は 388 nm 近辺で検出効率が公称値で 30%である。検出器の時間分解能は数 100 ps 程度であることから、高速な応答の時間分解測定には向かないが、本実験ではレーザーの繰り返し周期( ~10 ns)程度の時間分解があれば充分である。一方で、時間分解能が 20 ps 程度の比較的高速な PMT も入手可能になってきており、CuCl 中の励起子の緩和などであれば時間応答の観測ができる可能性がある。

#### Single photon avalanche diode (SPAD)

SPAD は半導体の雪崩増幅効果を利用することで微弱光の検出を実現している検出器である。1 ピクセル当たりの検出面は  $\phi=100 \mu\text{m}$  程度と小さいが、複数のピクセルを平面上に並べることで空間分解を与えることが出来るため、イメージセンサとしての応用が進められている。本研究では、388 nm において 35%の検出効率を持つ浜松フォトニクス社: C13001-01 を使用している。この検出器は 1 ピクセルの SPAD に光を集光することで検出しており、FC コネクタが付属する光ファイバを結合して用いた。また、時間相関測定の結果から、本研究で用いた SPAD の時間分解能は数 100 ps 程度であることが分かっている。

そのほかにも近紫外領域で行う本研究では一般的ではないが、通信波長帯の領域では超伝導単一光子検出器(Super conducting single photon detector: SSPD)が用いられることが多い。これは超伝導状態のナノワイヤーに光子が吸収されるときに生じる熱により超電導が破れ、電気抵抗変化する現象を利用している。SSPD は検出効率が 90%以上と高く、加えて 10 ps 以下の高い時間分解能を実現できることから、近赤外領域における単一光子検出器として主流になりつつある。

#### 2.1.4 時間相関測定器

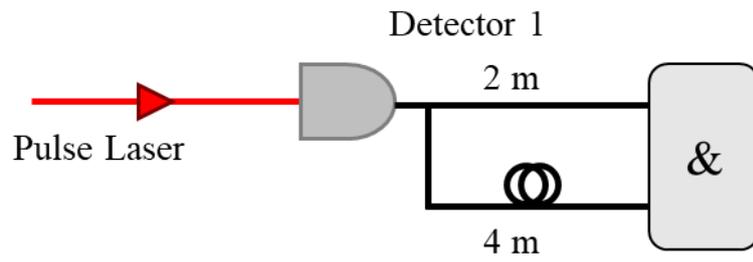
光子対の検出のために 2 つの単一光子検出器への光子の到達時間をナノ秒オーダーで正確に検出できることが求められる。そこで、2 つの電気信号の時間差を検出するために時間相関検出器を用いた。本研究では測定プログラムの関係上、ORTEC: 9353 と ID Quantique: ID900 の 2 種類の時間相関検出器を用いた。測定間隔に対応する Bin サイズはどちらも 0.1 ns であり、レーザーの繰り返し周期(~10 ns)よりも十分に高い分解能をもつ。時間相関測定では、START に信号が入力された後、STOP に信号が入力されるまでの時間を測定し、2 つの入力の時間差を算出する。ここで、START に信号が入力された後に、STOP に信号が一度入力されると再度 START に信号が入力されるまで STOP における信号検出を行わないシングルストップと、START と STOP に入力されたすべての信号の時間を記録し、その結果から START と STOP における入力時間の差を算出するマルチプルストップの 2 つの検出方式がある。本研究で用いた時間相関検出器 2 つに関して、どちらの検出方式であるかは明らかではないため、実際に 2 つの単一光子検出器と時間相関検出器を用いて検出方式を同定した。図 2-1-3(a)の系で時間相関測定を行ったときのヒストグラムの測定結果を図 2-1-4(a)と図 2-1-4(b)に示す。SPAD には繰り返し周波数 80 MHz のパルスレーザーを入射し、検出器からの出力信号を 2 つに分岐して時間相関測定器に入力した。時間相関検出器における閾値電圧は 1 V に設定している。START には 2 m、STOP には 4 m のケーブルを接続することで、START に対して 10 ns の時間遅延を与えた。この系では、START に信号が入力された 10 ns 後に必ず STOP に信号が入力される。実測されたヒストグラムでは 10 ns に一つのピークのみが現れている。このことから、START への信号の入力の後に STOP における計測が開始され、10 ns 後に入力された信号を検出した後に計測を終了していることがわかる。したがって本研究で使用している時間相関計検出器はシングルストップであることを確認した。

実験では、検出器の許容光子数 10 MHz に対して繰り返し周波数 80 MHz のレーザーを用いるため、平均的には 1 パルスに含まれる光子の数が 1 以下となるような非常に微弱な領域で光子対検出を行う。この条件では START に光子が入射した場合でも必ずしも STOP に

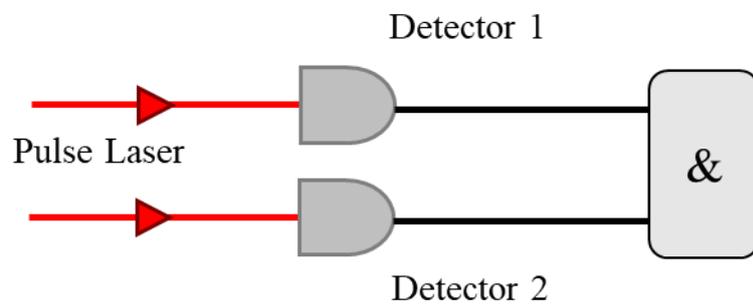
光子が入射しているとは限らない。そのため、STOP では次のパルスで光子が検出される可能性があり、パルス間隔ごとにピークが観測される。ある 1 つのパルスに光子が含まれない確率を  $a$  とすると、 $n$  番目のパルスにおいて検出される確率は  $(1 - a)a^n$  となる。  $a < 1$  であることから、光子を検出する確率は時間差に対して指数関数的に減少することが分かる。実際に図 2-1-3(b) のように 2 つの単一光子検出器にレーザーを入射し、その時の時間相関ヒストグラムを測定した結果を図 2-1-5 に白抜きのプロットで示す。データ点数の関係から、重なっているデータ点が塗りつぶしに見えることに関しては注意すべきである。図 2-1-5(a) におけるシングルカウントは START: 650 kHz、STOP: 500 kHz、図 2-1-5(b) におけるシングルカウントは START: 300 kHz、STOP: 250 kHz である。さらに、これらのデータに対して指数関数でフィッティングした結果を図 2-1-5 に赤実線で示す。フィッティングの結果から、1 つのパルスに光子が含まれる確率を求めたところ、START: 650 kHz、STOP: 500 kHz では 0.093、START: 300 kHz、STOP: 250 kHz では 0.043 と得られた。このことから、検出器が飽和しない領域では 1 パルス当たりの光子数が 1 以下の領域で実験が行われていることを確認した。1 パルスに 2 つ以上の光子が含まれる場合、図 2-1-3 で示した測定系のように START に信号が入力されるとほとんどの場合 STOP にも信号が入力され、時間相関ヒストグラムが得られなくなる。そのため、次に説明するように、この条件は光子対の同時計数を算出する際に背景光の影響を取り除くために重要な条件である。

本研究では光子対による同時計数の測定の際に、励起光散乱光などによる背景光の偶発的な同時計数値を、ヒストグラムにおける光子対が含まれないピークの平均値の線形フィットから算出している。しかし、ヒストグラムのピークの値は指数関数的に減少することから、線形フィットの妥当性を評価する必要がある。

測定では START に対して STOP の検出時間に 75 ns 程度の遅延をつけ、時間相関ヒストグラムの測定は START の信号入力に対して 0 ns から 150 ns の区間で行っている。おおよそ 75 ns に現れるピークには光子対と背景光による同時計数が含まれ、それ以外のピークには背景光による偶発的な同時計数のみが含まれる。0~75 ns 区間のピークの積分値の線形フィットの結果と 75~150 ns 区間の積分値の線形フィットの平均値を背景光による同時計数とし、光子対の同時計数値は 75 ns に現れるピークの積分値からこの平均値を引いたものとしている。なお、シングルカウントは最大 500 kHz を目安としている。START: 650 kHz、STOP: 500 kHz の条件において 0 ns から 150 ns の区間で指数関数と線形関数によるフィッティングから同時計数を算出した結果を図 2-1-6 に示す。指数関数と線形関数から算出された同時計数値の差は 0.15% 程度であることが分かった。非線形フィットの結果と実測値を比較すると、3% 程度の差があることから、フィッティングの違いから生じる差は十分に小さいとし、測定データには大きな影響は与えないとした。

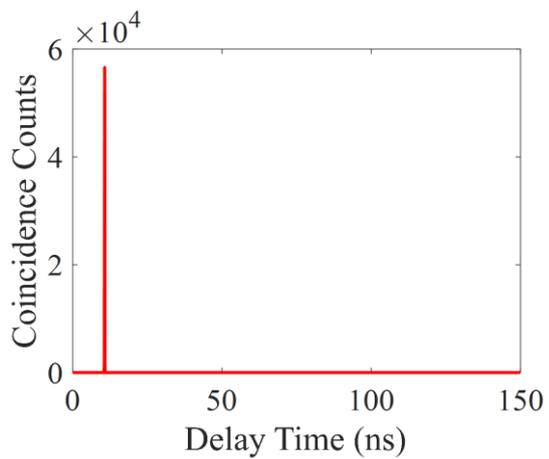


(a)

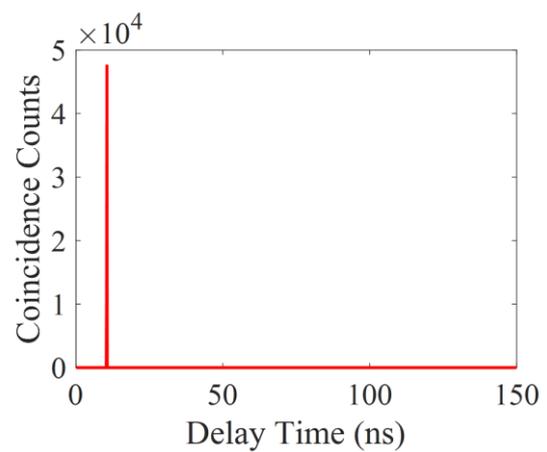


(b)

図 2-1-3 (a)シングルストップの確認系と(b)時間相関測定系



(a)



(b)

図 2-1-4 (a)ORTEC-9353 と(b)ID Quantique: ID900 における時間相関測定結果

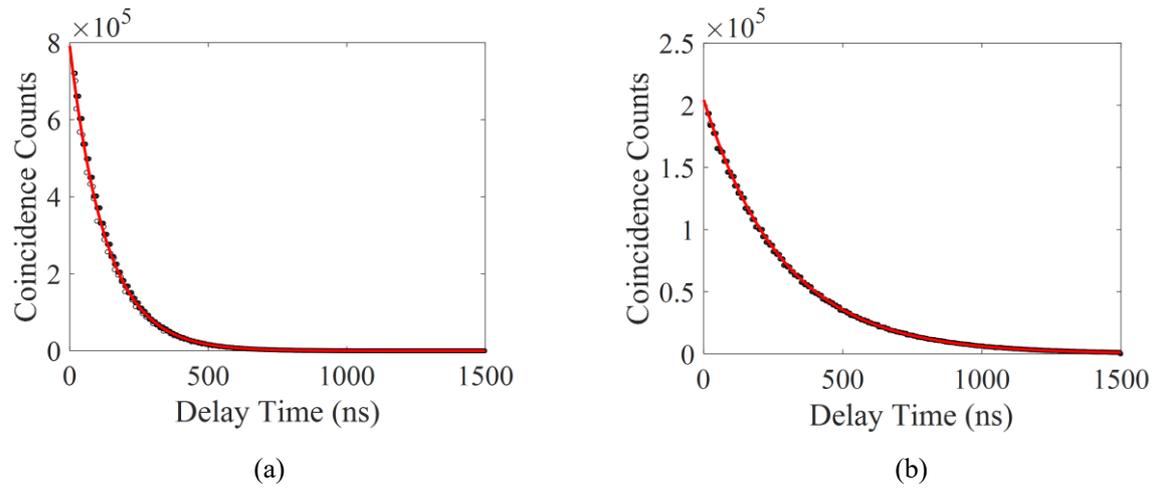


図 2-1-5 時間相関ヒストグラムの強度依存性

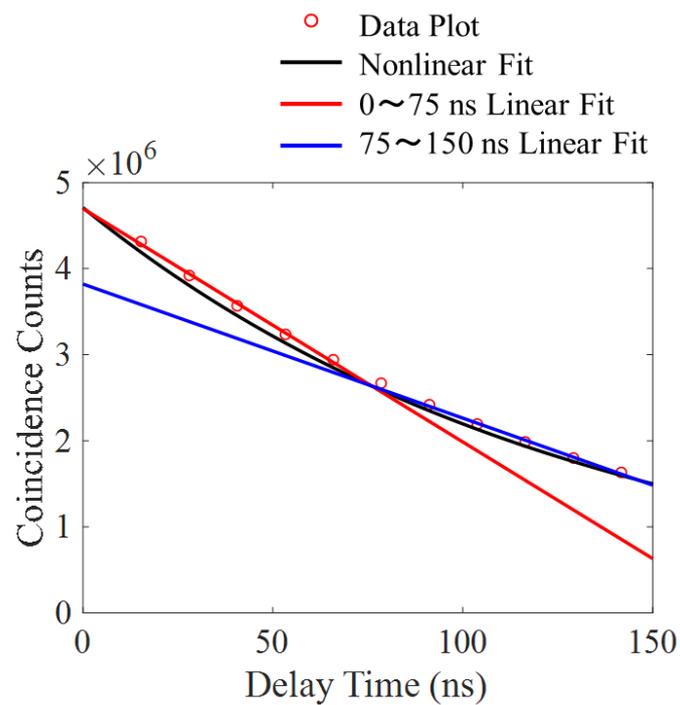


図 2-1-6 時間相関ヒストグラム線形フィットと非線形フィットの結果

## 2.2 試料作製

本節では実験で用いた CuCl 半導体単結晶の作製の手順について述べる。なお、本実験で用いた CuCl 単結晶は、東京理科大学理学部応用物理学科宮島研究室において作製されたものであり、試料の一部は私自身が宮島研究室において作製を行った。

本研究では気相成長法によって結晶成長させた CuCl 半導体単結晶を用いて実験を行った。単結晶の成長においては原料となる粉末の純度が非常に重要であるため CuCl 粉末試料は純度 99.9995%のものを用いた。試料作製は、洗浄→空焼き→本焼きの順で行った。

### [洗浄]

使用するガラス製品などは純水やアセトン、エタノール、王水を用いて繰り返し洗浄した。

### [空焼き]

粉末試料をセットするガラス管をダイアフラムポンプを用いて真空引きし、さらに液体窒素トラップを用いて 20 Pa 程度まで真空度を上げる。この状態で、CuCl 粉末試料を設置せずに電気炉において 480°C で一日空焼きすることでさらに不純物を取り除いた。

### [本焼き]

CuCl 粉末試料をガラス管内に設置する際も、不純物が混入しないように試料に触れる機材を入念に洗浄し、細心の注意を払った。また、CuCl は加水分解によって劣化するが、粉末試料では表面積が非常に大きくなることからこの劣化が顕著であるため、迅速に粉末試料を設置する必要がある。粉末試料を設置した後、真空引きしたガラス管内に Ar ガスを封入し、電気炉内で 420~440°C で 2 週間本焼きを行った。本焼き後はガラス管入り口付近の温度の低い場所に CuCl が結晶化する。ガラス管内で成長した CuCl 半導体単結晶は非常に脆いため、結晶が割れないようにガラス棒の先に取り付けた薬包紙でガラス壁面を添わせるようにして取り出した。

図 2-2-1 に取り出し直後の試料を示す。図 2-2-1(a)はガラス管から取り出されたフレーク状の単結晶である。一回の試料作製では本実験に使用できる大きさの単結晶が十数個ほど得られる。2 光子共鳴励起の実験を行うには、この試料を銀ペーストで銅製のサンプルホルダーに固定する。光学測定時には試料温度を 3 K 程度まで冷却することから、冷却時にはサンプルホルダーの収縮によって試料に応力がかかる。試料へ応力がかかると、バンド構造の歪みや試料の破損を生じる。これを軽減するため、試料の一点だけをサンプルホルダーに固定するようにした。

図 2-2-1(b)、(c)は比較的表面状態の良い試料を顕微鏡で 20 倍に拡大した暗視野写真である。図 2-2-1(b)は試料表面に結晶成長方向の違いや空気の混入などで生じたと考えられる大きな

凹凸が目立つが、円で囲った箇所はきれいな表面構造をしていると考えられることから、透過光散乱光を用いる本実験に適した試料状態であることが予想される。一方で、図 2-2-1(c) は肉眼ではきれいな結晶のように見えるが、拡大してみると層構造が見られ、表面に小さい凹凸が確認できる。このような試料は光学実験では表面の凹凸により光がランダムに散乱され、励起光レイリー散乱光が強く現れることから本実験には適さない。そのため、実験の際には、見かけ上凹凸や割れの少ない試料を選定し、一つのサンプルホルダーに最大 3 つの試料を固定してクライオスタットに設置した。



(a)



(b)



(c)

図 2-2-1 (a) ガラス管から採取された CuCl 半導体単結晶  
(b) 顕微鏡による試料の暗視野画像 1( $\times 20$ )  
(c) 顕微鏡による試料の暗視野画像 2( $\times 20$ )

## 2.3 RHPS 散乱光の生成・観測

本節では、本研究で用いた量子もつれ光子対の生成方法について触れる。本研究では、スペクトル幅 0.24 nm のピコ秒パルスレーザーとスペクトル幅 2.8 nm のフェムト秒パルスレーザーの 2 種類の光源を用いて量子もつれ光子対を生成した。ピコ秒パルスレーザーを用いる利点は、レーザーの発振波長帯域が位相整合条件により決まる励起子分子の 2 光子吸収帯域よりも狭いため、レーザーの中心波長を励起子分子の共鳴波長に正確に合わせることで、入射した光の多くが励起子分子の励起に利用される。それにより背景光となる励起光透過光・散乱光が発生しにくい特徴がある。一方で、フェムト秒パルスレーザーを用いる利点は、広い帯域を持つ励起光を用いることで、レーザーの中心波長を励起子分子の共鳴波長に正確に合わせる必要がない点や、平均強度に対して時間領域における尖頭値が高くなることから、非線形光学応答を引き起こしやすい点などが挙げられる。さらに、励起光が広帯域な分布を持つため、プリズムや回折格子などを用いて空間的に波長分解し、可変スリットを設置することで、実際に試料に入射する励起光の帯域幅や中心波長の操作が容易に可能であることも吸収波長の変化に対応する際に好都合である。一方で、広帯域な励起光を用いた場合、位相整合条件により決定される 2 光子吸収帯域外の励起光は 2 光子吸収過程への寄与が小さいことから、背景光の原因となる励起光透過光・散乱光が多く発生するという欠点もある。これらは分光器を用いた測定においては取り除くことが可能であるが、検出器に入射する帯域を制限しない測定においては背景ノイズとして検出器を飽和させる要因となる。また、広帯域なフェムト秒パルスレーザーは、フィルタによってレーザーの透過帯域幅を制御することでピコ秒パルスレーザー程度まで、スペクトルを狭帯域に制限することができるが、損失が大きくなることから試料に入射する励起光強度はピコ秒パルスレーザーと比べて大きく低下する。

これらの性質から、分光器を用いない 2 光子量子干渉分光においてはピコ秒パルスレーザーにより実験を行い、分光器を用いる 2 光子スペクトル計測と量子状態トモグラフィ計測ではフェムト秒パルスレーザーを使用した。

### 2.3.1 ピコ秒励起における光子対生成系

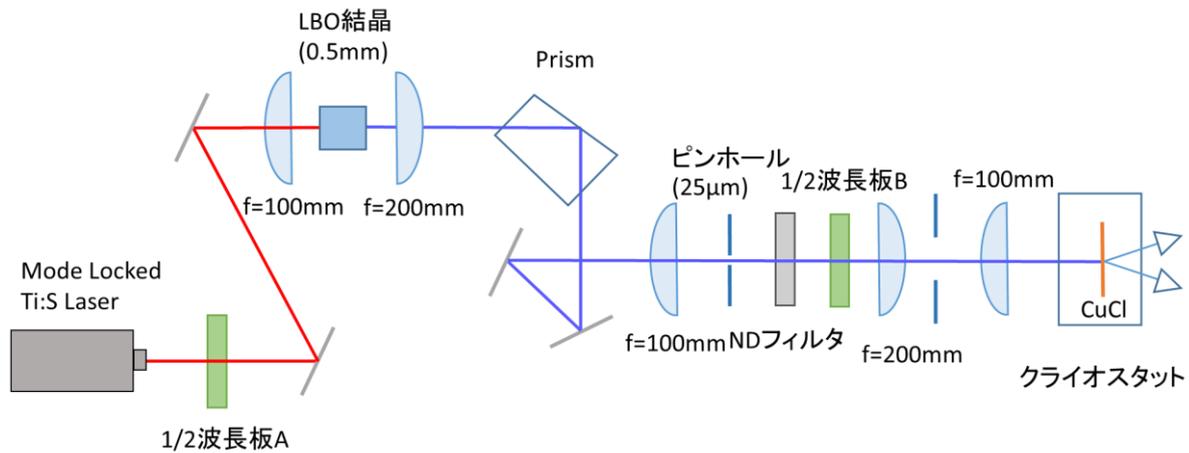


図 2-3-1 ピコ秒励起における光学系

ピコ秒パルスレーザー励起によって量子もつれ光子対を生成するときの光学系を図 2-3-1 に示す。励起光源にはピコ秒モード同期 Ti:sapphire レーザー(Coherent: Mira 900 pumped by Verdi、繰り返し周波数: 76 MHz、中心波長: 778.1 nm、スペクトル幅: 0.24 nm、※第 2 章を参照)を用いた。光学素子の端面反射によりレーザーが共振器に戻り、モードロックが不安定になるため、レーザー出射直後にはアイソレーターを設置している。励起光は Type-I 位相整合の  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  結晶(以降 LBO 結晶)に対して焦点距離  $f=100\text{ mm}$  のレンズで絞り込むことで第二高調波を発生させた(図 2-3-2)。発生した第二高調波の典型的なスペクトル幅は 0.13 nm 程度である。第二高調波は  $f=200\text{ mm}$  のレンズにより平行光に戻され、ペロン・ブロッカプリズムに入射させた。ペロン・ブロッカプリズムは第二高調波で発生した 389 nm のレーザーの光がブリュースター角で入射するように設置されており、発生した 389 nm の第二高調波と第二高調波発生に利用されなかった 788.1 nm の光を反射角の違いにより空間的に分離する(以降、389 nm の第二高調波を励起光と呼ぶ)。389 nm の励起光は  $f=100\text{ mm}$  のレンズによって集光され、直径  $25\text{ }\mu\text{m}$  のピンホールに入射する。ピンホールと集光レンズの距離を制御することで波数ベクトルの揃った光のみを透過させ、空間フィルタとして機能させた。ピンホール透過後の励起光は  $f=200\text{ mm}$  のレンズによって平行光に戻された。この時点で、励起光の直径は  $6\sim 8\text{ mm}$  程度である。1/2 波長板で試料に入射する励起光の偏光を調整し、さらに反射型 ND フィルタによって励起光強度を調整した。 $f=100\text{ mm}$  のレンズにより励起光を試料位置で  $\text{FWHM}=8\text{ }\mu\text{m}$  まで集光し CuCl 半導体単結晶試料に照射した。

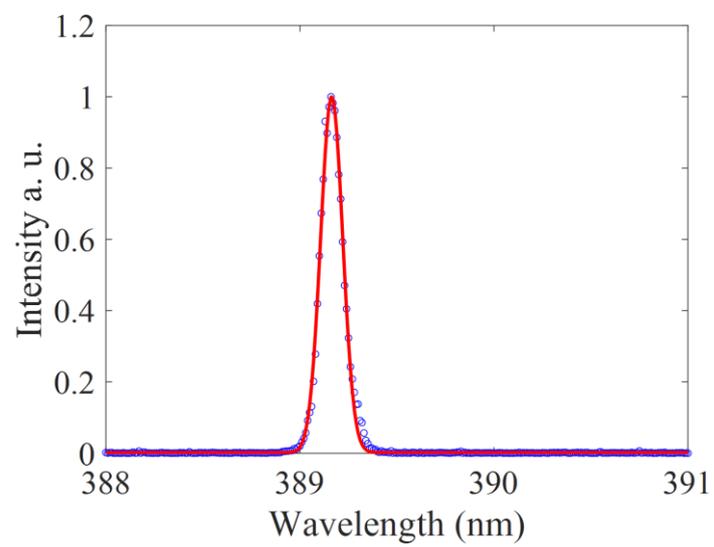


図 2-3-2 ピコ秒パルスレーザー励起  
における第二高調波

### 2.3.2 フェムト秒励起における光子対生成系

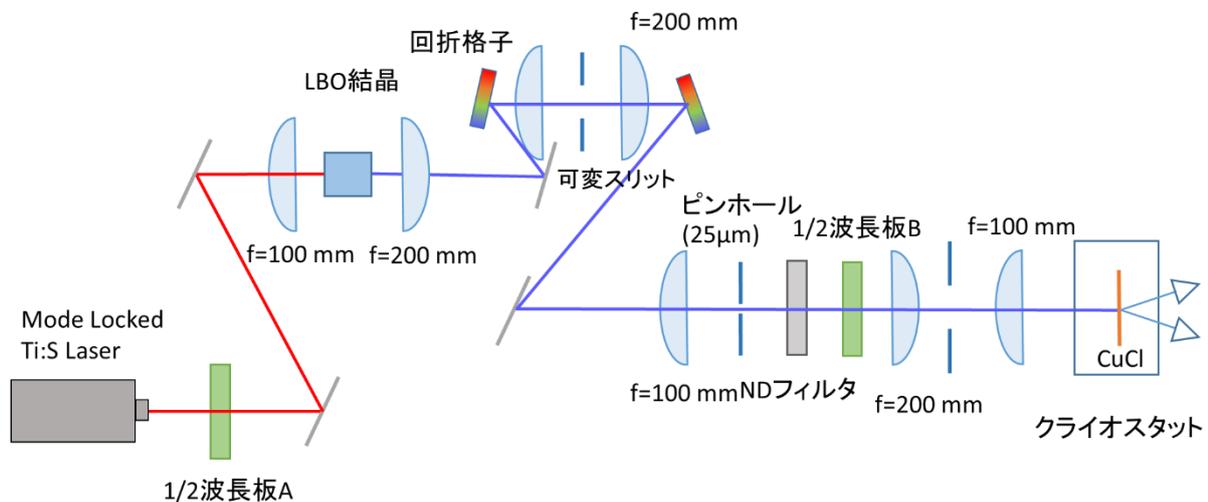


図 2-3-3 フェムト秒励起における光学系

フェムト秒パルスレーザー励起によって CuCl 半導体試料を励起する場合の光学系を図 2-3-3 に示す。光源にはフェムト秒モード同期 Ti: sapphire レーザー (Spectra Physics: Maitai、繰り返し周波数: 80 MHz、スペクトル幅: 2.8 nm、※第 2 章を参照) を用いた。基本的な構成はピコ秒励起の系と変わらないが、第二高調波発生直後のペロン・ブロッカプリズムの代わりにスペクトル制御用の 4f 光学系が挿入されている。4f 光学系は 2 つの回折格子と 2 つのレンズそしてスペクトル帯域用のスリットで構成されており、スリットの位置により透過する光の中心波長を、開口幅により透過する光の帯域幅を制御できる。得られた第二高調波の典型的なスペクトル幅は 1.2 nm 程度であった (図 2-3-4)。発生した第二高調波は格子定数 3600 本 / mm の回折格子に入射する。回折格子に入射した光はいくつかの回折光に分離される。本実験で用いた回折格子は 1 次の回折光で性能を発揮するため、1 次光が任意の光路に回折するように回折格子の角度を調整した。回折された光は波長に応じて回折角度が異なり、広帯域なフェムト秒レーザーを用いていることから、励起光は横に広がりながら伝搬していく。広がっていく光を  $f=200$  mm のレンズに入射し、波長ごとに空間的に異なる位置に焦点を結ばせた。焦点の位置に可変スリットを設置し、スリットの幅と位置を制御することで透過するスペクトル帯域を調整した。スリットを透過した光を再度  $f=200$  mm のレンズに入射することで、波長ごとに平行な光に戻し、さらに格子定数 3600 本 / mm の回折格子に入射することで、波長ごとに空間的に分離されていた光を合波した。4f 光学系によってスペクトル制御された光をレンズとピンホールで構成される空間フィルタに入射することで、励起光のビームパターンをガウシアンに整形してから試料に入射した。試料に照射した励起光の集光径は実測で  $\text{FWHM}=8 \mu\text{m}$  であった。

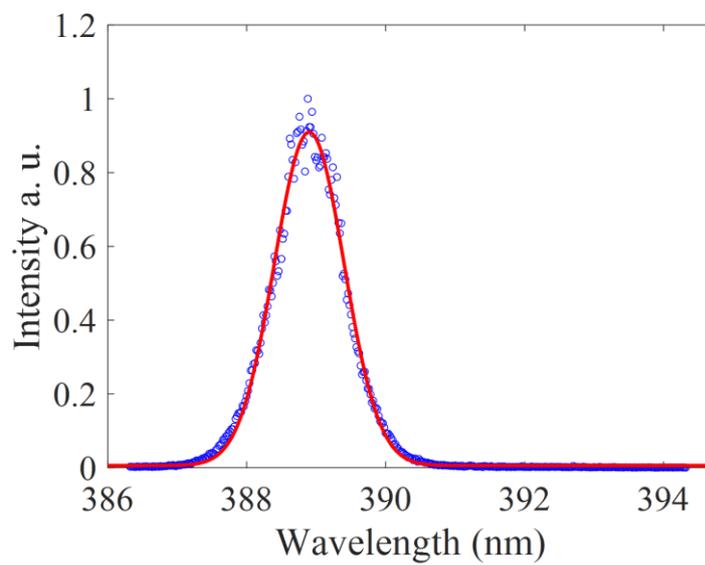


図 2-3-4 フェムト秒パルスレーザー励起  
における励起光スペクトル(第二高調波)

### 2.3.3 光子対の検出

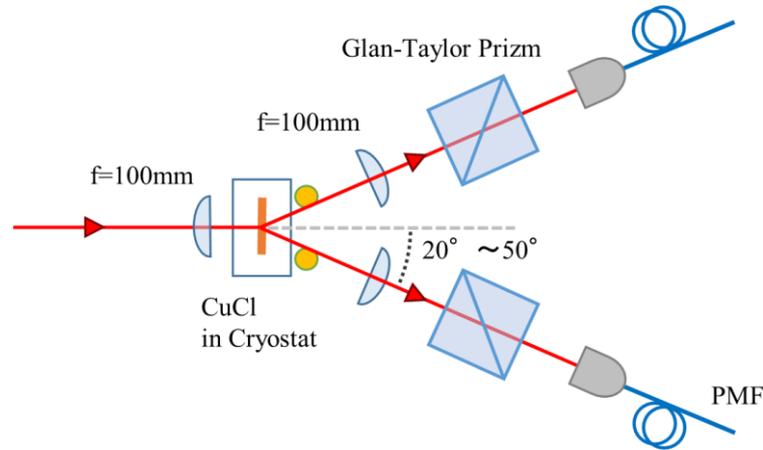


図 2-3-5 RHPS 散乱光取り込み系

光子対は励起光透過光に対して対称に散乱されるため、光子対の検出系は励起光の伝搬方向に対して対称な角度に設置した(図 2-3-5)。取り込み角度は実験に応じて、 $20^\circ \sim 50^\circ$ まで変化させた。散乱光は位相整合条件を満たして放出され、散乱角度が小さいほどポラリトンへの散乱確率が高いため、光子対の検出系の角度が小さい場合は光子対の生成効率が高くなり多くの光子対が取り込めるが、励起光のレイリー散乱光が入射しやすくなるために光子対の検出が困難になる。一方で、取り込み角度が大きい場合は励起光のレイリー散乱光は小さくなるが、位相整合条件を満たして散乱されるポラリトン散乱の効率が下がることから最終的に検出される光子対のカウントも小さくなる。本実験では測定時間の短縮のために光子対のカウント値が高くなる  $20^\circ$  の散乱角度で主に実験を行った。CuCl 試料から散乱された光子対は  $f=100\text{ mm}$  のレンズによって平行光に戻された後にミラーによって操作され、偏光板として機能するグランテーラープリズムを透過した後にシングルモードファイバに入射される。励起光の偏光は試料に入射させる前に光学定盤に対して垂直な直線偏光で散乱されるように  $1/2$  波長板を用いて調整しているが、散乱される光子対の偏光状態は次の式で書かれる。

$$\begin{aligned}
 |\Psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle|R\rangle + |R\rangle|L\rangle) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle|H\rangle - |V\rangle|V\rangle)
 \end{aligned}
 \tag{2.3.1}$$

2光子量子干渉分光と2光子スペクトル計測の実験においては、散乱された光子対に対して波長板による偏光操作を行っていないことから、グランテーラープリズムでは上式におけ

る  $\frac{1}{\sqrt{2}}|H\rangle|H\rangle$  の成分のみ抽出していることに相当する。これにより、光子対の検出効率は 1/2 に減少するが、励起光のレイリー散乱光を 1/6 程度まで減少させることが可能である。光子対を結合した光ファイバは干渉計や分光器などに接続され、単一光子検出器に入射することで検出される。単一光子検出器からの電気信号の時間相関は時間相関検出器によって測定される。2 光子量子干渉分光においては、干渉計の光路長を制御する直動ステージの制御プログラムの関係から、ORTEC: 9353 を用いている。一方で、2 光子スペクトル分布計測と量子状態トモグラフィ測定では ID Quantique 社製の ID900 を用いて時間相関測定を行った。なお、ORTEC: 9353 の測定間隔に対応する Bin サイズは 0.1 ns、ID Quantique: ID900 の Bin サイズは 0.05 ns である。

2 光子検出系のアライメントの手順は以下のとおりである。

#### A)

1. 試料が設置されていない状態で光子対生成系にレーザーを入射し、試料を設置する位置(高さ 6 インチ)にレーザーが定盤に対して水平に入射するように光学系を調整する。
2. 試料を設置するおおよその位置に励起光が焦点を結んでいることを確認し、焦点の位置に直径 25~100  $\mu\text{m}$  のピンホールを設置する。
3. 光の入射方向とは逆側からピンホールを照らし、ピンホールの位置を確認しながら励起光が透過するように光軸と垂直な方向(xy 方向)の調整を行う。
4. レンズの焦点がピンホールの位置と一致するようにレンズの位置を光軸方向(z 方向)に調整する
5. 手順 3. と手順 4. を繰り返し、焦点の位置にピンホールの位置を一致させる。

#### B)

1. 図 2-3-6(a)のように三角関数を利用して  $a$ 、 $b$ 、 $b'$  を算出することで、散乱光の検出系の角度を設定し、散乱光の光路の目印を定盤上にテープで記録した。
2. 励起光を光ファイバに取り込み、光路に逆側から入射させ、6 インチの高さで平行光になるように調整する。
3. 図 2-3-6(b)のレンズ A、A'がない状態で光学系の逆側から入射した励起光が記録したテープの上を通過するようにミラーを用いてアライメントを行う。
4. 逆光路から入射した励起光が設置したピンホールに当たっていることを確認する。
5. レンズ A、A'を挿入し、集光された励起光がピンホールを透過するように光軸と垂直な面に対して調整する。
6. レンズの焦点がピンホールの位置と一致するようにレンズ A、A'の位置を光軸方

向(z方向)に調整する

- 手順 6. と手順 7. を繰り返し、焦点の位置にピンホールの位置を一致させる。

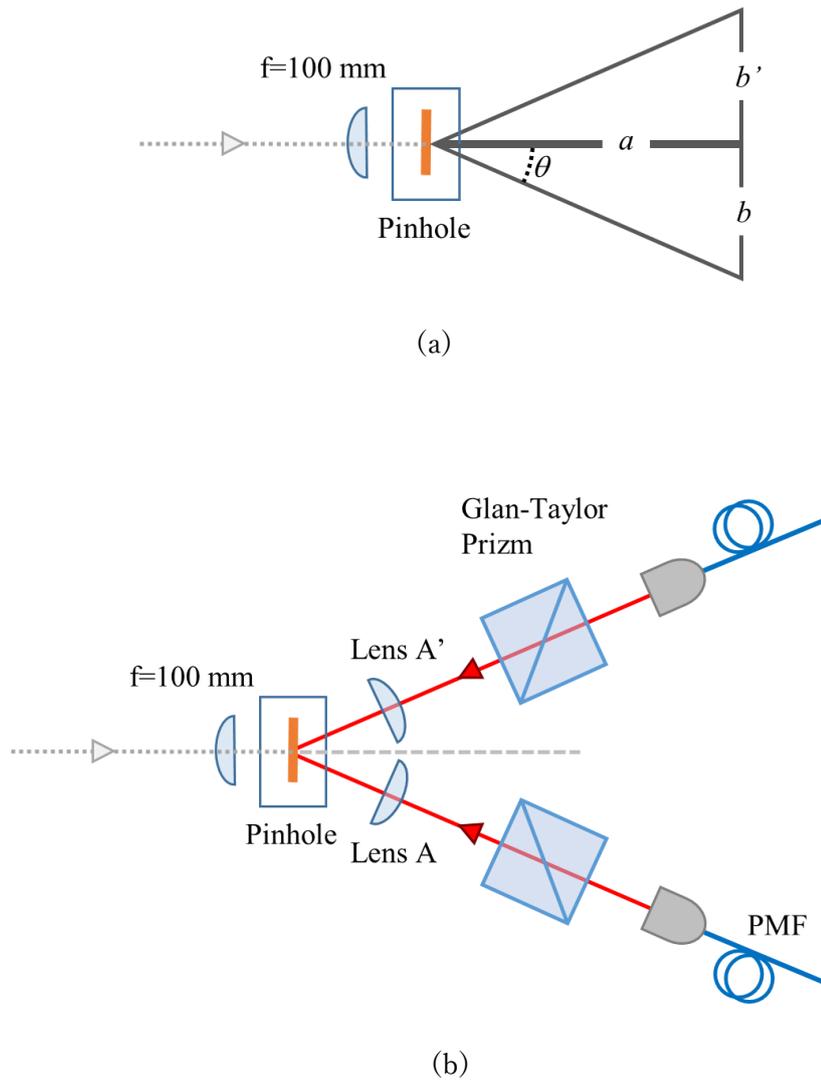


図 2-3-6 光子対検出系のアライメントの参考図

### C) 試料設置後のアライメント

ピンホールを用いた光子対生成系と光子対検出系のアライメントの後、クライオスタットを設置し、実際に CuCl 試料に励起光を照射してアライメントを行う。本実験では試料透過側の散乱光を用いるため、結晶構造や表面構造が比較的整っている位置で測定を行う必要がある。

1. 試料をセットしたクライオスタットの冷却を行う前にターボ分子ポンプを用いてクライオスタット内部を  $10^{-4}$  Pa まで真空引きする。
2. 真空引きしたクライオスタットに液体ヘリウム用トランスファーチューブを差し込み、ポンプを稼働させて試料温度を 3.7 K に冷却する。
3. 冷却された試料に励起光を照射する。

(室温で励起光を照射し続けると試料が劣化するため、必ず冷却してから励起光を照射する)

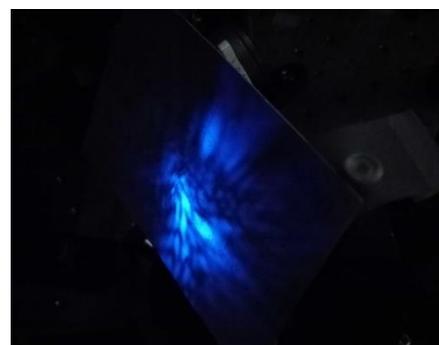
4. 入射励起光と同軸に試料透過後の励起光が確認できる。入射励起光の焦点と試料位置が一致している場合、励起光透過光はぼやけた形状になるが、入射励起光と試料位置がずれている場合は励起光透過光には明瞭な縞が確認できる。非線形光学過程である RHPS 過程の観測では、散乱光強度が励起光密度に対して非線形に減少するため試料が励起光の焦点位置に設置されていることが重要である。
5. 試料表面には数十  $\mu\text{m}^2$  単位で表面構造が存在する。表面状態の影響を受けることで試料透過光や散乱光の波面が乱されることがある。そのため、試料透過光の波面形状が最も励起光の入射ビーム波形に近くなる試料位置を、クライオスタットを掃引して探す。

試料透過光の良い例と悪い例を図 2-3-7 に示す。

6. 試料透過光がきれいな位置で励起光の照射を行い、試料透過直後のレンズを用いてそれぞれの光ファイバに散乱光が入射するようにアライメントを行う。
7. CCD スペクトルを確認しながら励起光散乱光の強度が低く、RHPS 散乱光の強度の高い位置が見つかるまで手順 5. と手順 6. と繰り返す。



(a)



(b)

図 2-3-7 測定に(a)適切、(b)不適切な試料位置の励起光透過光

### 2.3.4 RHPS 散乱光の観測

実際にピコ秒パルスレーザーとフェムト秒パルスレーザーによる励起で得られた、散乱角度  $20^\circ$  における RHPS 散乱光の典型的なスペクトルを図 2-3-8 に示す。図 2-3-8 ではピーク位置が明瞭に確認できるように、データプロットを実線で結んでいる。ピコ秒パルスレーザー励起においては、図 1-7-2 に示したようなスペクトル形状が得られ、図中に示したように  $3.186 \text{ eV}$  の励起光(Pump)のレイリー散乱光によるピークの低エネルギー側に LEP のスペクトル( $3.182 \text{ eV}$ )、高エネルギー側に HEP のスペクトル( $3.190 \text{ eV}$ )が確認できる。さらに LEP のさらに低エネルギー側には励起子発光の  $M_T$ 、 $M_L$  のスペクトル( $3.170 \text{ eV}$ 、 $3.164 \text{ eV}$ )が現れている。また、HEP のさらに高エネルギー側には  $HEP'$  ( $3.202 \text{ eV}$ )が現れている。高エネルギーな  $HEP'$  は励起子や格子欠陥により吸収されやすく、結晶状態が悪い時には散乱光として見られない。 $HEP$  のピークに比べて LEP のピークが高いのは、 $3.180 \text{ eV}$  に現れる中性アクセプタによる発光である  $I_1$  が重なっているためである。フェムト秒パルスレーザー励起においては、吸収されなかった励起光のレイリー散乱光に起因するスペクトル成分と RHPS 散乱光に起因するスペクトル成分が重なり、分離が困難であることが分かる。しかし、3.2 で述べる 2 光子スペクトル計測では、このような複数の要因による分離困難なスペクトルを持つ光に対しても光子対のみの分光が可能であることを実証する。

RHPS は非線形光学過程であることから、HEP、LEP のピーク強度は励起光強度に対して非線形に応答するはずである。そこで、各励起光強度における散乱光スペクトルの変化を測定した(図 2-3-9)。縦軸の強度は CCD スペクトルにおいて、HEP の中心波長:  $388.16 \text{ nm}$ 、Pump の中心波長:  $389.16 \text{ nm}$ 、LEP の中心波長:  $390.10 \text{ nm}$  の  $\pm 0.2 \text{ nm}$  の積分値とし、横軸は励起光強度に対応している。両対数プロットの直線フィッティングの傾きはそれぞれ、HEP: 1.6、LEP: 1.4、Pump: 1.0 と得られた。RHPS 過程は 3 次の非線形光学応答であることから、励起子分子由来の発光強度が励起光強度に対して非線形に応答していることが確認できた。理論的には励起光強度の 2 乗に比例すると考えられる。HEP、LEP のピーク強度のフィッティング結果が 2 乗に満たないのは、励起光散乱光の裾の影響を受けているためである。また、LEP の傾きがやや小さいのは中性アクセプタによる線形発光の  $I_1$  発光が原因である。励起光やその他の発光による線形成分と励起子分子由来の非線形成分を評価するために、次の式のようなそれらを考慮したピーク強度のフィッティングを行った[3.1]。

$$C_{LEP} = \alpha I^2 + \beta_{LEP} I$$

$$C_{HEP} = \alpha I^2 + \beta_{HEP} I$$

$C_{LEP}$ 、 $C_{HEP}$  はそれぞれ HEP、LEP のピーク強度、 $\alpha$  は光子の生成係数、 $\beta_{LEP}$ 、 $\beta_{HEP}$  は散乱光の線形成分の係数である。フィッティングの結果から、 $\alpha=2.2$ 、 $\beta_{LEP}=378$ 、 $\beta_{HEP}=202$  と得られた。光学系の損失や光子対の生成効率などを分離して評価できないことから、この値の絶対値には意味はないが、 $\beta_{HEP}$  に比べて、 $\beta_{LEP}$  が大きいことから、LEP のピークには  $I_1$  発光な

どの線形成分が大きく含まれていることが確認できた。

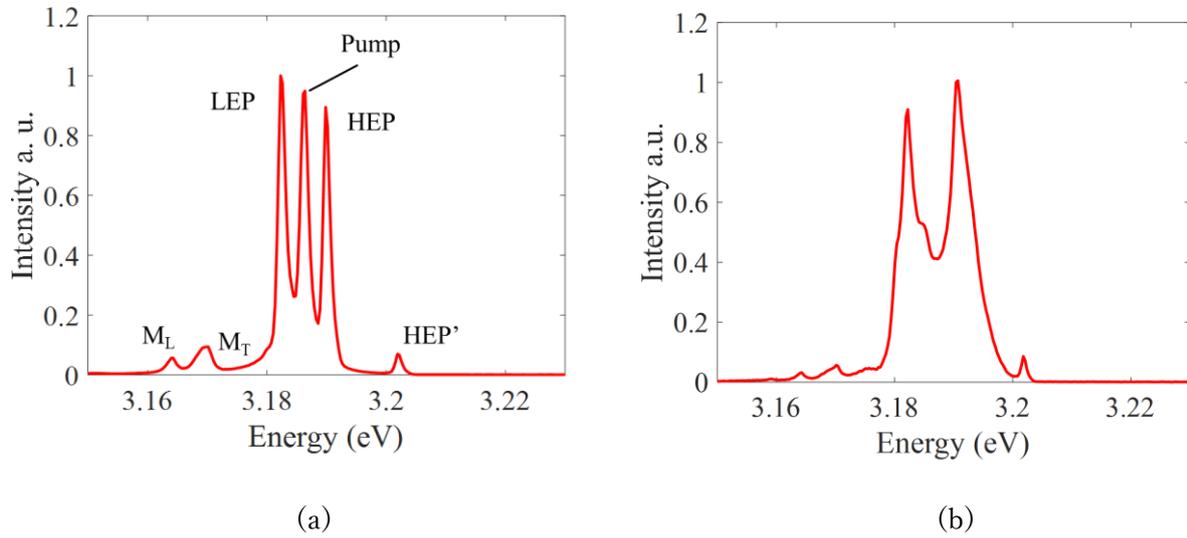


図 2-3-8 (a)ピコ秒パルスレーザー励起、(b)フェムト秒パルスレーザーにおける RHPs 散乱光スペクトル

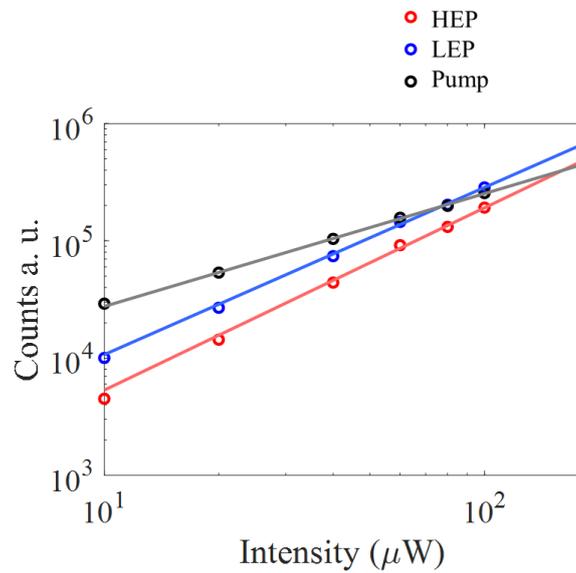


図 2-3-9 RHPs 散乱光スペクトルの強度依存性

### 2.3.5 光子対の観測

フェムト秒パルスレーザーを用いた系において以上の操作によって試料位置の決定と最適化のアライメントを行った後の時間相関ヒストグラムを図 2-3-10 に示す。入射光強度は 100  $\mu\text{W}$ 、積算時間は 20 sec で測定を行っており、2 台の分光器の透過波長はそれぞれ 389.6 nm(LEP)と 388.7 nm(HEP)に合わせ、分光器を透過した光子を PMT により検出した。また、時間相関測定器では、Start に信号が入る以前の Stop における光子到達時間の計測ができない。そこで、Start の信号入力の前後の時間における光子到達時間を測定するために、Stop の信号には Start の信号に対して 75 ns の遅延をつけている。ピークが 12.5 ns ごとに現れているのはモード同期レーザーの繰り返し周波数である 80 MHz に対応している。75 ns の位置にあるピークには光子対による同時計数と背景光である励起光散乱光などが含まれている。一方で、そのほかのピークには励起光散乱光やその他の散乱光による偶発的な同時計数のみが含まれている。ここで、RHPS 過程は非線形光学過程であることから、光子対のみによる同時計数とその他の偶発的な同時計数をそれぞれ  $CC_{PP}$  と  $CC_{BG}$  としたときの  $CC_{PP}$  と  $CC_{BG}$  の比率は励起光強度に対して一定ではない。そこで、横軸に励起光強度としたときの  $CC_{PP}$  と  $CC_{BG}$  の測定結果を図 2-3-11 に示す。 $CC_{PP}$  は 75 ns のピークの積分値、 $CC_{BG}$  は 75 ns のピーク以外のすべてのピークの積分値として算出した。RHPS 過程において、時間相関ヒストグラムのピークの値は、ファイバの結合効率や検出器の検出率に起因する  $\eta_S$ 、実際に測定された光子数/理想的な光子対数  $\eta_X$ 、光子対の生成効率  $\alpha$ 、バックグラウンドの生成効率  $\beta$  を用いて、次の式で与えられることが分かっている[3. 1]。

$$\begin{aligned}
 G^{(2)}(\tau) &= \langle C_1(t)C_2(t+\tau) \rangle \\
 C_{PP}(I) &= G^{(2)}(0) - G^{(2)}(\infty) = \eta_X \eta_S^2 \alpha I^2 \\
 C_{BG}(I) &= G^{(2)}(\infty) = \eta_S^2 (\alpha I^2 + \beta_A I)(\alpha I^2 + \beta_B I) \\
 CAR(I) &= \frac{C_{PP}(I)}{C_{BG}(I)} = \frac{\eta_X \alpha I^2}{(\alpha I^2 + \beta_A I)(\alpha I^2 + \beta_B I)} \quad (2.3.2)
 \end{aligned}$$

このことから、 $CC_{PP}$  は励起光強度の 2 乗に比例し、 $CC_{BG}$  には励起光強度の 4 乗、3 乗、2 乗に比例する成分が含まれていることが分かる。実際の両対数を用いた実際のフィッティングでは、直線の傾きがそれぞれ  $CC_{PP}:2$ 、 $CC_{BG}:3$  と得られた。なお、図 2-3-11 の  $CC_{PP}$  に関して、励起光強度 120  $\mu\text{W}$  を境に同時計数値の増加量が減少している様子が確認できるが、これは検出器が飽和しているためである。そこで、傾きのフィッティングには両対数グラフで線形性が確認できる励起光強度 100  $\mu\text{W}$  までのデータを用いて行っている。まず、光子対成分と背景光成分の 2 つの要因の傾きの違いからそれぞれ異なる励起光強度依存性を持っていることは明らかである。まず  $CC_{PP}$  は理論通り励起光強度の 2 乗に比例しており、前節の CCD スペクトルによる解析結果と一致していることを確認することができた。また、 $CC_{PP}$  が両対数グラフにおいて線形であることから、測定した励起光強度範囲内では 1 パルス内に複数個の光子対が生成されることがないことを示している。

一方で、 $CC_{BG}$ は両対数における直線フィッティングでは3乗に比例しているが、これは今回の励起光強度の領域では3乗と2乗の成分が支配的であるためであると予想される。実際に、 $CC_{BG}$ を線形グラフにおいて $ax^4 + bx^3 + cx^2$ の関数によってフィッティングを行ったところ、 $a=0$ 、 $b=0.01$ 、 $c=1.5$ と得られ、2乗の成分が強く現れており、3乗の成分がわずかに含まれる結果となった。 $a$ が0に極めて0に近いことは式(2.3.2)において $\beta_{A,B}$ に対して相対的に $\alpha=0$ であることを表しており、それぞれ別のパルスで生成されたHEP、LEPによる偶発的な同時計数が背景光に影響していないことを示唆している。すなわち、隣あうパルスの双方に光子対が含まれる確率が非常に低いことを示した結果となっている。これらの結果から、本実験は統計的にほとんどのパルスにおいて光子対は含まれない、微弱領域で実験を行っており、1パルス内に複数の光子対が生成される現象などは考慮する必要がないこと

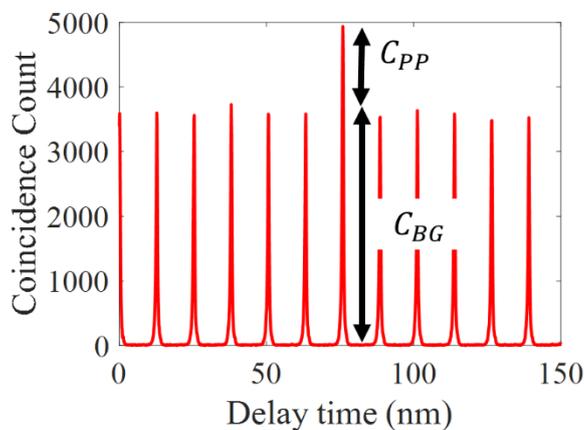


図 2-3-10 RHPS 散乱光の時間相関ヒストグラム

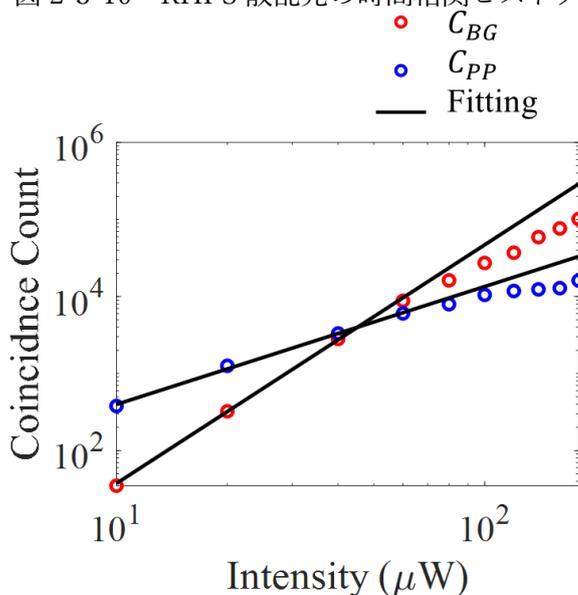


図 2-3-11 同時計数値の強度依存性

を示している。

## 3 章 実験・結果

### 3.1 2光子量子干渉

本章ではCuCl半導体から生成された光子対を用いた2光子量子干渉測定とそのフーリエ変換から得られるスペクトル解析について述べる。2光子量子干渉分光の実験では2光子量子干渉波形のフーリエ変換から光子対のエネルギー差とエネルギー和のスペクトル情報が抽出可能であることを示す。さらに、光子統計性の違いを利用して背景光と光子対発光を分光器を介さずに量子統計性から区別することで2光子干渉分光の有用性を実証することが本節における目的である。2光子量子干渉分光系には分光器が含まれておらず、光子対の検出系で光ファイバに入射した光は干渉計を通過してそのまま単一光子検出器に入射する。光子対発光はその他の発光に比べ、フェムト秒レーザーを用いた場合、背景光過大入力により検出器が飽和してしまい、光子対由来の同時計数値の観測が困難になる。そこで、ピコ秒パルスレーザーによる励起を行うことで、励起光散乱光の影響を軽減させた。

### 3.1.1 Hong-Ou-Mandel 干渉分光

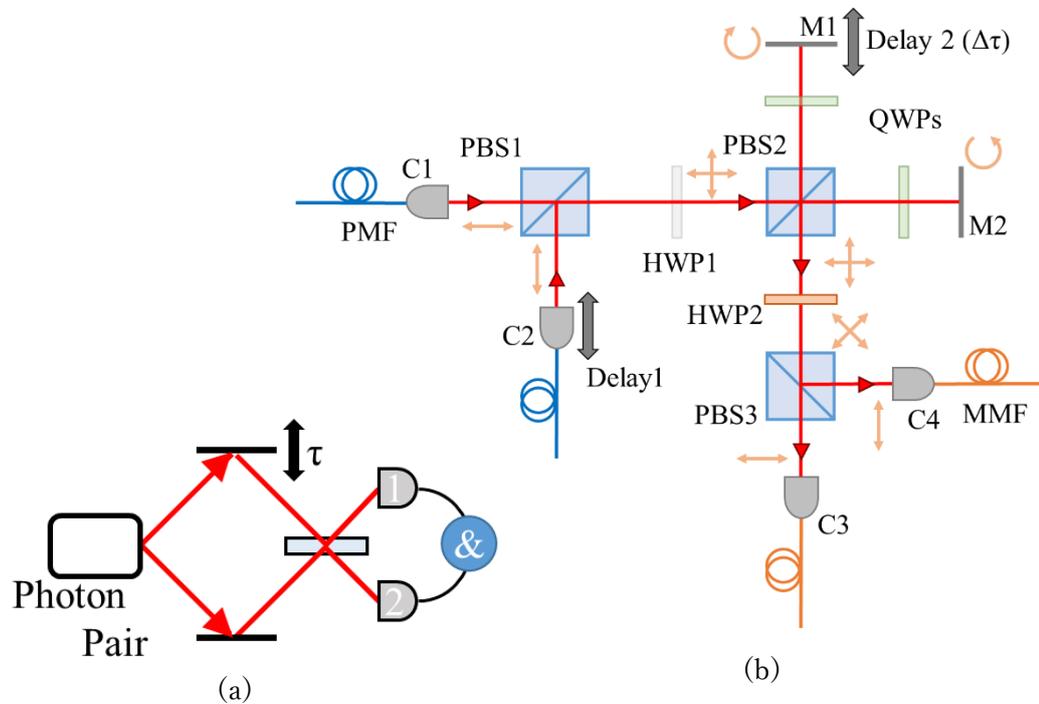


図 3-1-1 (a) HOM 干渉計の概念図  
(b) 実際の HOM 干渉計の光学系

マッハツェンダー干渉計は干渉計内の 2 つの光路が空間的に分離していることが一般的である。HOM 干渉計に関しても第 1 章で述べたように Mach-Zehnder 干渉計型のモデルで説明されることが多い。しかし、2 つの光路が空間的に分離している干渉計では、空気の揺らぎや光学素子に対する振動などの外乱の影響をそれぞれの光路が受けることから時間的に不安定になる。そこで、本実験では、2 つの光路を偏光によって多重化し、できるだけ空間的に光路が一致するように組むことで、空気の揺らぎによる影響に鈍感な干渉計を構築した。HOM 干渉計の概念図と干渉計の全体図を図 3-1-1 (a)と図 3-1-1 (b)に示す。図中の橙色の矢印は各経路における偏光状態を表している。次の節で触れる NOON 干渉計への拡張のため、HOM 干渉計にさらに一段干渉計が付随する形になっており、波長板の回転によって HOM 干渉計と NOON 干渉計を切り替えることが可能である。また、HOM 干渉は波長板の設定によりによりビームスプリッター 2(PBS2)と PBS3 の 2 箇所を観測可能である。HOM 干渉のみを観測する場合は PBS3 で観測するが、NOON 干渉波形の観測のためには PBS2 に

において明瞭度の高い HOM 干渉を観測する必要がある。2. 3. 3 における図 2-3-5 の光子対検出系において光ファイバに取り込んだ光子対を C1 と C2 に接続し、干渉計に入射する。このとき、入射する光子の偏光は時間的に安定している必要がある。そのため、光子対生成系の取り込みの際には偏波保持ファイバ(Polarization maintaining fiber: PMF)を用いる。C1 に接続する PMF は光子取り込み時の偏光状態を維持して入射する光ファイバを接続する。C2 には光子取り込み時の偏光状態を  $90^\circ$  回転して出射する光ファイバを接続する。入射した 2 光子は PBS1 で空間的に重ねられたのちに PBS に対して  $22.5^\circ$  回転した 1/2 波長板 1(HWP1) を通過することで偏光が  $45^\circ$  回転し、光子対は  $\pm 45$  度偏光になる。さらに PBS2 に入射することで、C1 と C2 から入射した光が M1 と M2 の光路にそれぞれ 50:50 の振幅比で分岐され、HOM 干渉が生じる。実際の光学系では NOON 干渉計への拡張性のため、1/4 波長板 1(QWP1)と QWP2 が設置されており、PBS に対して波長板を  $45^\circ$  回転させることで偏光を  $90^\circ$ 回転させている。これにより、M1、M2 を経て PBS2 に戻ってきた光はそれぞれ PBS3 へと出射する。PBS2 から出射した光は HWP2 に入射するが、この波長板の回転角は偏光軸と合わせてあるため透過する光の偏光は変化しない。さらに、PBS3 において M1 と M2 に分岐と同じ偏光基底で分岐され、コア径  $25\mu\text{m}$  マルチモードファイバに結合される。光ファイバのカップラーには  $f=11\text{ mm}$  の対物レンズを用いた。ここで、マルチモードファイバを用いる理由は、シングルモードファイバを用いると直動ステージを掃引した際に直動ステージの精度の影響により光子対の結合効率に変化し、同時計数がふらつくためである。光子対を結合したマルチモードファイバを SPAD(浜松フォトニクス: C13001-01)に接続し、同時計数計測を行った。干渉波形の観測に用いる光学遅延は干渉計内に Delay1 と Delay2 が設置されている。以上で述べた波長板の回転角では Delay1 を掃引することで HOM 干渉を観測することが可能である。Delay1 はステッピングモーターにより駆動する直動ステージであり、最小移動距離が  $1\mu\text{m}$  の精度、約  $80\text{ mm}$  の範囲の移動が可能である。2 光子量子干渉を観測するためには、2 光子が PBS2 に入射するタイミングが正確に合うステージ位置を確認する必要がある。HOM 干渉波形が観測できる区間は移動ステージで  $1\text{ mm}$  以下であるが、光子対を生成する CuCl 半導体単結晶から PBS2 までは空間中の  $1.5\text{ m}$  の光路に加え、干渉計に入射するまでに  $3\text{ m}$  の光ファイバを伝搬する。そのため、C1 から入射される光子と C2 から入射される光子が同時に PBS2 に到達する Delay 1 の位置を 2 光子量子干渉波形から直接推定することは困難である。そこで、本研究では 2 光子の PBS2 への到達時間を合わせるために以下の手順で時間相関測定を用いて光子間の遅延時間調整を行った。

1. 図 3-1-1(b)における C3 からファイバビームスプリッタで分岐した Ti:Sapphire レーザー(Mira 900)の第二高調波を入射し、C1、C2 から光子対検出系(図 2-3-6(b))に第二高調波を入射させる。
2. 図 3-1-2 のように光子対検出系の試料位置における C1 と C2 の二つの光路からの第二高調波の交点にフォトディテクターを設置する。

3. 時間相関検出器(ID Quantique: ID 900)に、光源である Ti: Sapphire レーザー光をフォトダイオードで検出した信号をトリガーとして入力し、C1 からの光によるフォトディテクターの信号との時間差を検出した。この時、C2 からの光は遮蔽物によりカットしている。
4. C1 からの光をカットし、Ti: Sapphire レーザーからの信号と C2 の光との時間差を検出しながら Delay1 を掃引し、手順 3.で得られた C1 からの信号との時間差が 0 になる位置に当たりをつける。
5. 試料位置にあるフォトディテクターをプレート型のビームスプリッタに置き換える。
6. ビームスプリッタからの出射光をビームプロファイラに入射し、Delay1 を掃引しながら C1 からの光と C2 からの光による Mach-Zehnder 干渉波形が観測できる位置を探し、位置を記録する。

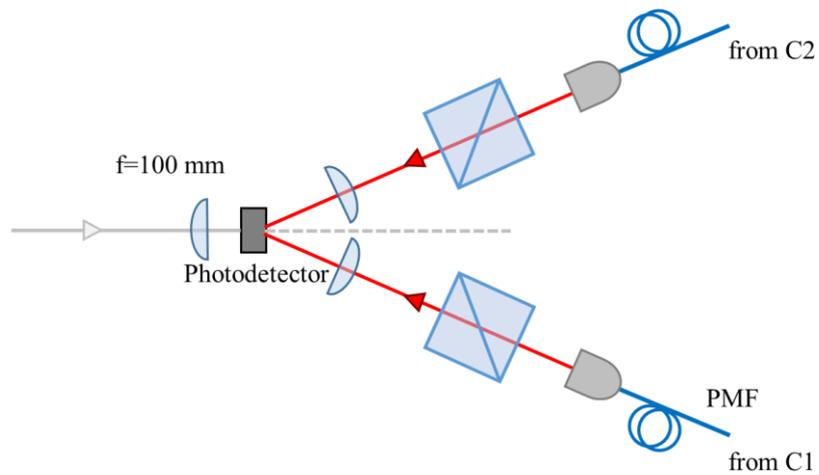


図 3-1-2 HOM 干渉計における光子の遅延時間の調整

さらに、本実験で用いる 2 光子の波長は 388 nm 付近である。この波長帯のシングルモードファイバはコア径が 2.5  $\mu\text{m}$  程度と非常に小さく、光ファイバ中のコアの偏心や光ファイバ接続時のファイバ端面のずれの影響を受けやすい。そのため、実際に干渉パターンを測定する際、散乱光取り込み系において 2 光子を取り込んだ光ファイバを接続した後に、干渉計のアライメントを行う必要がある。ファイバ偏光ビームスプリッタ(FPBS)を用いて図 3-1-3 に示すように Port A、Port B から光子対検出系の光ファイバに励起光を入射して干渉計(図 3-1-1)の C3、C4 の直前で Mach-Zehnder 干渉パターンを観測しながら、干渉縞の間隔が広くなるように最終調整を行う。このとき、Mach-Zehnder 干渉が生じる Delay1 の位置と 2 光子量子干渉が生じる位置が一致するように遅延を調整している。

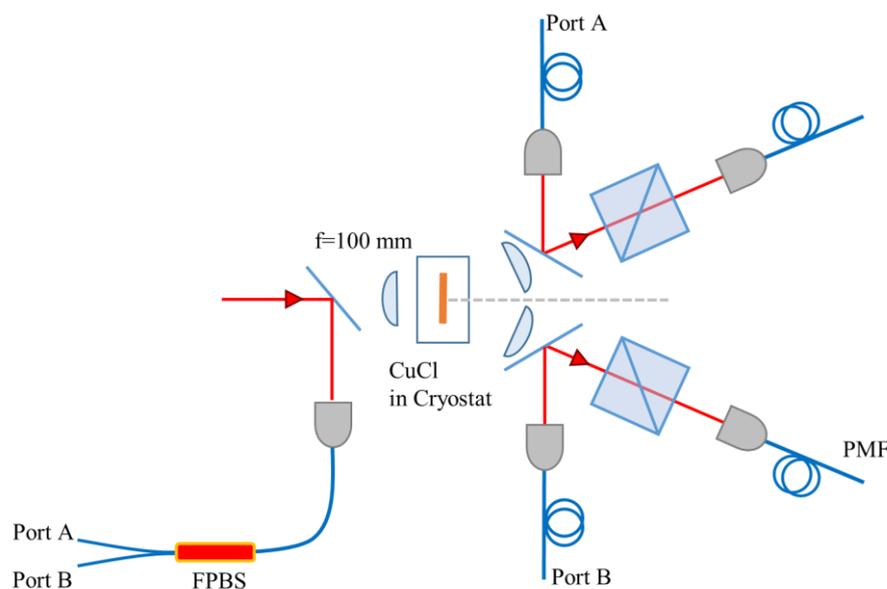


図 3-1-3 HOM 干渉計のディレイ合わせ、干渉計アライメント時の光学系

本実験における HOM 干渉波形の観測では公平な比較のために、図 3-1-1(b)における Delay2 を用いて本番の測定を行った。Delay2 にて HOM 干渉測定を行う場合、HWP1、HWP2、QWP1、QWP2 の回転角度はそれぞれ  $0^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $45^\circ$  に設定する。この時、HOM 干渉は PBS3 で生じる。Delay2 にはピエゾモーター駆動の直動ステージ PI: N565)を用いており、最小移動距離は 3 nm、最小分解能は 0.5 nm、移動範囲は 26 mm である。そのため、Delay2 のスキャン範囲に HOM 干渉波形が入るように Delay1 を調整する必要がある。

以上の操作から得られた干渉波形を図 3-1-4 に示す。図中の横軸はディレイステージの移動距離を 2 倍し、時間に換算した。縦軸は同時計数計測の時間内で得られた同時計数から背景光による偶発的な同時計数を差し引いた値である。1 プロット当たりの積算時間は 5 sec、励起光強度は  $10 \mu\text{W}$  ( $1.56 \text{ GW}/\text{cm}^2$ )、干渉波形測定時のスキャン間隔は  $10 \mu\text{m}$  である。本実験では分光器や周波数フィルタを利用せずに直接 2 光子量子干渉計に入射していることから、単一光子検出器には図 2-3-8 で示したように光子対以外にも励起光散乱光や  $M_1$ 、 $M_2$  発光、さらに格子欠陥による  $I_1$  発光などが入射している。にもかかわらず、光子統計性から偶発的な同時計数を差し引くことで、明瞭な干渉波形の観測に成功している。実際に同時計数計測において、励起子分子由来の光子対の同時計数はその他の背景光による計数値に対して 0.01% 以下であっても明瞭な 2 光子量子干渉波形の観測に成功している。さらに、励起子分子由来の光子対以外の光による古典干渉などのパターンが現れていないことも注目に値する。これらは、同時計数計測が多光子発光に対して非常に強力なフィルタとして機能することを表している。古典干渉を用いた通常の干渉分光では、周波数フィルタや分光器などで分離しなければ入射する可干渉な光すべての影響を受ける。そのため、同一の周波数領域における発光などを分離することが困難であった。しかし、2 光子量子干渉では同時発生した光子対の干渉のみを観測することが可能であるため、広帯域な発光スペクトルに埋もれた光子対発光を検出することができ、新たな非線形分光としての有用性に期待できる。光子対のエネルギー差スペクトルの包絡線は、HOM 干渉パターンのフィッティングには次の式のような干渉波形の包絡線に対応する Gauss 関数とエネルギー差による振動に対応する sin 関数の積を用いた。さらに、長時間測定による光子対の生成効率の減少や直動ステージの移動による光ファイバ結合効率の低下を補正するため、線形の成分を加えている。

$$f = A \exp\left(-\left(\frac{x-B}{C}\right)^2\right) \times \cos\left(\frac{x-D}{E}\right) + F(x-G) \quad (3.1.1)$$

フィッティングから得られた干渉波形の明瞭度  $60 \pm 3\%$  であった。古典的な光子を用いた 2 光子量子干渉の明瞭度の限界は 50% であり [3. 2]、その限界を超えていることから、HEP-LEP が周波数領域において量子もつれ状態にあることを実証した。干渉波形全体を測定する場合、測定時間の都合上光学系のアライメントが崩れてしまい高い明瞭度を保つことが難しいが、アライメント直後の干渉波形の中心付近のみの測定では 80% 以上の明瞭度を得ることも可能であり、高い量子もつれ状態にあることが示唆される。なお、光子対の量子もつれの評価に関しては、次の 3. 1. 2 において定量的な評価を行う。

また、干渉波形の振動周期は  $0.48 \text{ ps}$  程度、干渉波形の時間幅は  $1.6 \text{ ps}$  であった。すでに述べた通り、振動周期は光子対のエネルギー差に対応している。一般によく知られる HOM 干渉では、1 つのディップが現れる干渉パターンがほとんどであるが、本実験ではエネルギーの異なる 2 つの光子を干渉させているため干渉パターンに振動がみられる。次の NOON 干渉の結果で少し触れるが、光子の次元数(光子数)が増加すると、それに対応して 1 光子と

してのコヒーレンスに加えて光子対のエネルギー差方向のコヒーレンス、エネルギー和方向のコヒーレンスが与えられる。HOM 干渉波形の時間幅は光子対のエネルギー差スペクトル幅と逆数の関係にあることが知られているが、光子対のエネルギー差方向のコヒーレンスを表しているともとれる。

本実験の本来の目的は干渉波形のフーリエ変換から光子対のスペクトルを抽出することである。図 3-1-4 の干渉波形の高速フーリエ変換(Fast Fourier Transform: FFT)から得られた 2 光子のエネルギー差スペクトルを図 3-1-5 に示す。横軸は 2 光子のエネルギー差に対応しておりピークは光子対のエネルギー差の中心に対応している。縦軸は最大値が 1 になるように規格化された強度である。なお、FFT の特性上、周波数 0 の付近、つまりエネルギーが 0 の付近で大きなピークが現れるが、推定されるスペクトルとは関係のない成分であるためその強度は 0 としている。フーリエ変換によって得られたスペクトルのプロット間隔を分解能とすると、今回得られたエネルギー差スペクトルの分解能は 0.12 meV となっている。古典干渉、2 光子量子干渉を問わず、干渉分光の特性の一つとして、逆数の関係にあるスペクトルの高分解能測定が可能であるという点がある。スペクトル幅の狭い光は広範囲にわたって干渉波形を与えることから、干渉波形の測定範囲を広く、測定間隔を狭くすることによってより高分解能な測定が可能である。今回の HOM 干渉波形の測定では前述したとおり測定間隔は  $10 \mu\text{m}$  であったため、測定間隔をさらに細かくすることは容易である。これは、2 光子量子干渉分光がスペクトルの高分解能測定に適していることの実証となる。

得られたエネルギー差スペクトルのピークは 8.5 meV となったこれは位相整合条件から算出される散乱角度 20 度の角度に散乱される 2 光子のエネルギー差に対応しており、HOM 干渉のフーリエ変換から得られるスペクトルが 2 光子のエネルギー差を正確に算出できる

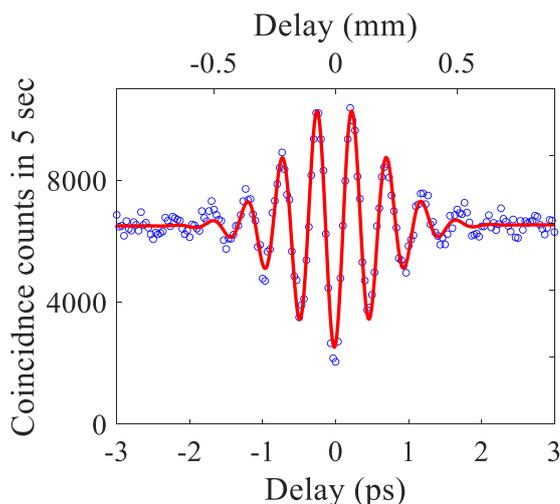


図 3-1-4 HOM 干渉波形

ことが明らかになった。さらに、2光子のエネルギー差幅に関しては  $1.93 \text{ meV}$  と得られ、2光子のエネルギー差スペクトル幅を算出した。これは CuCl 半導体から生成された光子対の2光子量子干渉を用いたフーリエ変換分光の初めての実証実験となる。非線形結晶における SPDC 過程を利用した光子対生成の場合、光子対のエネルギー差幅は位相整合条件に影響されており、式(3.1.2)で表されるようにエネルギー差スペクトル  $f$  は結晶の光軸方向の厚さを反映している[3.3]。ここで、 $L$  は非線形結晶の光軸方向の長さ、 $k_p$  は励起光、 $k_s$ 、 $k_i$  はそれぞれ光子対の波数である。

$$f = L \times \text{sinc}(\Delta k) \quad (3.1.2)$$

$$\Delta k = k_p - k_s - k_i$$

我々は CuCl 半導体単結晶の RHPS 過程において生成された光子対についても同様な位相整合条件を満たしており、試料の厚さの影響を受けていると推察する。実際に、試料により HOM 干渉波形の時間幅は  $1.4 \text{ ps}$  から  $7.4 \text{ ps}$  まで変化が見られ、見た目上の結晶の厚さが薄いほど時間幅が小さくなる傾向が見られた。一方で、2光子のエネルギー差幅の評価は本研究が初めての試みであり、定量的な評価は行われていない。試料の厚さは、より分解能の高い分光器を用いることができれば容易に評価が可能である。そこで、今後の課題として2光子のエネルギー差スペクトルと結晶の厚さ、さらに位相整合条件の関係を明らかにしていくには定量的な試料の厚みの評価を行い、スペクトルの変化との対応関係について調べることで、新たな物性の取得につながることを予想される。

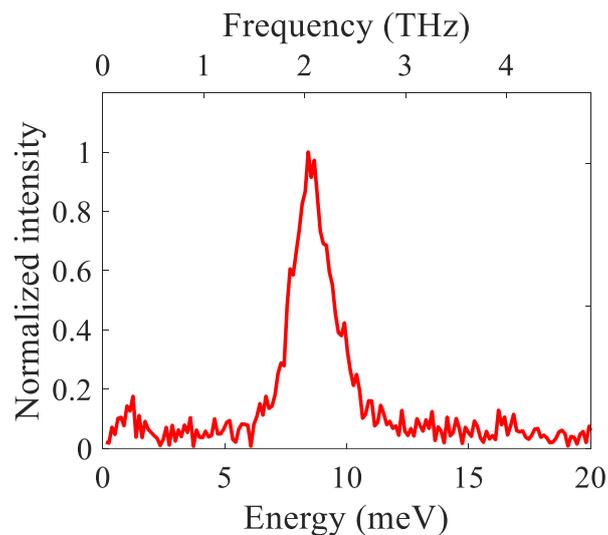


図 3-1-5 HOM 干渉波形のフーリエ変換から得られたエネルギー差スペクトル

### 3.1.2 密度行列の再構成

測定された HOM 干渉波形のパラメータ(明瞭度  $V=0.61$ 、位相  $\phi=0.31\pi$ 、スペクトルの対称性  $p=0.5$ )から、周波数領域の密度行列を算出した結果を図 3-1-6 に示す。周波数基底は  $|\omega_{HEP}\omega_{HEP}\rangle$ 、 $|\omega_{HEP}\omega_{LEP}\rangle$ 、 $|\omega_{LEP}\omega_{HEP}\rangle$ 、 $|\omega_{LEP}\omega_{LEP}\rangle$  である。スペクトルの対称性は 2 光子量子干渉の結果から推定することができないため、理想値 0.5 とした。また、周波数領域の密度行列は理想的には有限の基底で記述することはできないが、HEP と LEP の中心エネルギーをそれぞれ 1 つの値として 2 値化することで、 $4\times 4$  の密度行列で表現している。得られた密度行列から量子もつれの度合いである Tangle を算出したところ、 $T=0.67$  と得られ、CuCl 半導体単結晶中の励起子分子を介して生成される光子対の周波数領域の量子もつれを初めて観測することに成功した。偏光自由度における量子もつれはすでに報告されていることから、光子対が周波数と偏光の双方の自由度において量子もつれ状態にあるハイパーエンタングルド状態にあることが実証された。Tangle は 2 光子量子干渉における明瞭度の影響を強く受け、明瞭度が 100% の時に 1 になるが、干渉波形の明瞭度は光子対の識別不可性だけでなく、干渉計のアライメント精度にも制限される。今回密度行列の算出に用いた HOM 干渉波形の明瞭度はこの後述べる NOON 干渉測定の後測定されたものであり、干渉計の時間経過による干渉計のアライメント精度の低下の影響を受けており、干渉計の明瞭度の低下が Tangle を下げている。アライメント直後の干渉波形の中心のみの測定では最大 89% の明瞭度を得ていることから、実際には今回得られた Tangle の値よりも高い量子もつれ状態にあることが予想される。

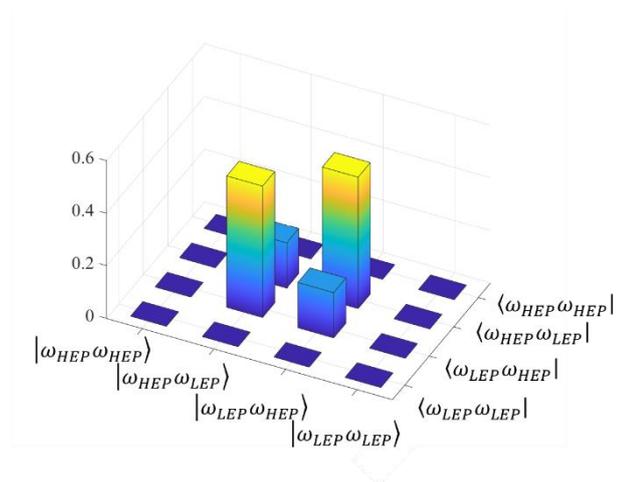


図 3-1-6 HOM 干渉波形から再構成された周波数領域の密度行列

再構成された密度行列の数値データ

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0.17 + 0.25i & 0 \\ 0 & 0.17 - 0.25i & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

### 3.1.3 NOON 干渉分光

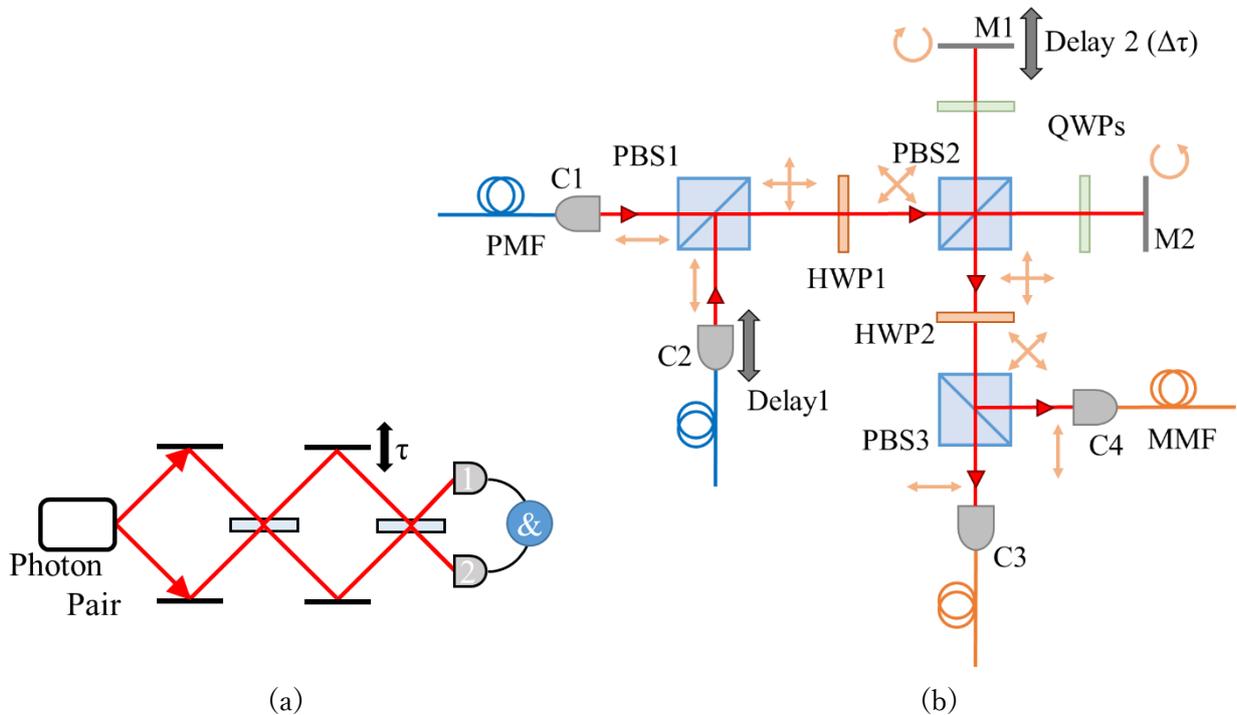


図 3-1-7 (a)NOON 干渉計の概念図  
(b)実際の NOON 干渉計の光学系

NOON 干渉は HOM 干渉によって生じた、どちらか一方の光路に 2 光子が存在する状態を利用した干渉であるため、HOM 干渉計を拡張する形で実現する。NOON 干渉計の概念図と、実際に NOON 干渉を観測するための光学系を図 3-1-7(a)、図 3-1-7(b)に示す。HWP1、HWP2、QWP1、QWP2 の角度はそれぞれ  $22.5^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $45^\circ$  である。また、Delay1 は前節の HOM 干渉で得られた 0 デレイ位置にセットする。この時、PBS1 透過後の HWP1 と PBS2 の組み合わせにより、C1、C2 から入射したそれぞれの光子が HOM 干渉を生じる。HOM 干渉によって生じた光子対は Delay2 に対応する M1、もしくは M2 に入射する。Delay2 によって一方の光路にのみ遅延がつけられ、HWP2 と PBS3 の組み合わせにより NOON 干渉を生じる。干渉波形の観測は Delay2 をスキャンすることで可能である。励起分子の位相緩和時間は  $16 \text{ ps} \sim 50 \text{ ps}$  程度と報告されており、NOON 干渉の観測のために必要な直動ステージの掃引距離は  $25 \sim 75 \text{ mm}$  程度であることが推定される。さらに、干渉縞の振動周期は 2 光子のエネルギー和に対応していることからおよそ  $100 \sim 200 \text{ nm}$  の間隔であることが予想される。そのため、NOON 干渉波形の観測は干渉波形全体を観測するための広範

間かつ間隔の広い測定と、狭い範囲かつ間隔の細かい測定を行った。

広い範囲の測定結果を図 3-1-8(a)に、狭い範囲の測定結果を図 3-1-8(b)に示す。励起光強度は HOM 干渉測定と同様、 $10 \mu\text{W}$ 、励起密度に対応させると  $1.56 \text{ GW}/\text{cm}^2$  である。一般的な原子の発光の時間分布は低温においては緩和定数に応じて減少する指数関数によって記述され、そのスペクトルは指数関数のフーリエ変換に対応している Lorentz 関数に対応している。2 光子のエネルギー和スペクトルを反映する NOON 干渉では元の状態である励起子分子の緩和の影響を強く受ける予想から、原子様な緩和過程にあると仮定した。そのため、フィッティングには式(3.1.2)で表現される指数関数を用いた。HOM 干渉波形のフィッティング同様、線形成分の項を付加することで、時間経過による光子対生成効率や光ファイバへの結合効率の変化を補正をしている。

$$f = A \exp\left(-\left|\frac{x-B}{C}\right|\right) + D(x-E) \quad (3.1.2)$$

干渉波形の測定結果からフィルタを用いて上下の包絡線を抽出し、フィッティングを行っている。フィッティングの結果から、干渉波形の明瞭度は 82%と得られた。NOON 干渉は HOM 干渉の光子対としての出力を干渉の入力に用いていることから、明瞭度の最大値は HOM 干渉のディップの明瞭度に制限される。しかし、図 3-1-8 で示した干渉波形では図 3-1-4 で示した HOM 干渉波形の明瞭度よりも高くなっている。これは、測定の手順が、Delay1 による HOM 干渉の観測(NOON 干渉の準備測定)→Delay2 による NOON 干渉の観測、Delay2 による HOM 干渉の観測となったためである。干渉計のアライメントは時間経過とともに最適な状態からずれていき、徐々に空間的な干渉縞が現れてくる。そのため、本番測定の直前のアライメントの直後に測定した NOON 干渉測定では高い明瞭度が得られたと考えられる。本実験のような近紫外領域の干渉測定では、数百 nm 程度のアライメントが要求される。さらに、CuCl 半導体単結晶を光子対の光源として用いているが、クライオスタットに挿入しているトランスファーチューブの応力により、時間経過によって試料位置も変化していく。これらの要因により本実験では、高い明瞭度を持つ干渉計と高い同時計数が得られる試料位置を維持しつづけることが困難であることから、干渉波形の観測時の積算時間と測定間隔を慎重に検討し、解析に十分な測定データをなるべく短時間に取得する必要がある。また本実験の場合、振動周期は 200 nm 程度であるのに対し、光子は遅延 $\Delta\tau$ を与えているミラーに反射され、往復するため光路長は直動ステージの移動距離の 2 倍変化するため、ステージの移動距離に対応させると振動周期は 100 nm 程度となる。そのため、振動周期 1 周期ごとのフィッティング結果にはばらつきがある。そこで、実際のデータ処理は複数の一周期分の測定データに対してフィッティングを行い、その平均値を算出することで、正確な干渉波形の振動周期を算出した。なお、振動周期に対して干渉波形全体の時間幅は十分に大きいため、測定範囲内で振幅はほとんど変化しない。そのため、フィッティング関数には振動の関数として sin 関数を用いた。さらに、移動ステージの移動距離は 389.2 nm の励起光のマイケルソン干渉波形を実測することで校正した。389.2 nm の励起光を用いたマイケルソン干渉

波形の実測の振動周期は 319.2 nm であった。そのため、ステージを微小区間掃引した時の実際の移動距離に対する測定値のスケールは 0.82 倍であることが分かった。これらの処理から得られた干渉波形の振動周期は  $195 \pm 39$  nm であった。得られた振動周期は励起光や 2 光子の波長の 1/2 に対応していることから、2 光子の和周波の振動周期に対応していることがわかる。古典干渉において 195 nm 周期の干渉波形を観測することは困難であるため、NOON 干渉が移動距離に対して敏感な量子センシングへの応用に適していることを示唆している。一方で、干渉波形全体に関して以下に示す指数関数でフィッティングを行ったところ時間幅は 17 ps と得られた。まず、励起光のパルス時間幅が 3~4 ps 程度であるのに対し、十分長いコヒーレンス時間を持っていることから、励起光の時間を直接反映したものではないことがわかる。HOM 干渉から得られた 2 光子のコヒーレンス時間は 1.6 ps であったことから、2 光子量子干渉においてはエネルギー差・和の 2 つのコヒーレンス時間を持つことが分かる。今回の光子対は波長の異なる HEP と LEP を用いており、さらに背景光によるノイズが大きいため古典的な干渉を観測することは困難であるが、縮退した背景ノイズの小さい光を光源として古典干渉を観測した場合、よりコヒーレンス時間の短い方の影響を強く受けるだろう。低温における励起分子の位相緩和時間は試料の品質などにより 16 ps から 50 ps 程度に変化することが知られており、2 光子のエネルギー和の干渉が励起分子の緩和過程を反映したものである可能性を支える結果となった。

図 3-1-9 に干渉波形のフーリエ変換から得られた 2 光子のエネルギー和スペクトルを載せる。HOM 干渉波形からのエネルギー差スペクトルの推定は FFT を用いて行った。しかし、FFT によってスペクトル推定を行うには干渉波形全体を振動周期が観測可能な間隔で測定する必要がある。NOON 干渉測定においては、十分細かい間隔で干渉波形全域にわたって測定するには時間がかかりすぎるため、干渉波形全体を荒い間隔で測定した結果からエネルギー和スペクトルの幅を、干渉波形の中心付近の細かい測定結果から 2 光子のエネルギー和スペクトルの中心エネルギーを算出した。なお、干渉波形のフィッティングにおいて原子の緩和をモデルとして指数関数を用いたが、スペクトルのモデル関数もそのフーリエ変換である Lorentz 関数(式 3.1.3)を用いている。

$$f = \frac{A}{1 + \left(\frac{x-B}{C}\right)^2} \quad (3.1.3)$$

前述のとおり、2 光子のエネルギー和は 2 光子の NOON 干渉波形の振動周期から直接算出されるが、算出されたエネルギー和スペクトルの中心エネルギー和  $6.37 \text{ eV} \pm 1.57$  であった。不確かさが非常に大きいのは、NOON 干渉波形のフィッティングにおいて振動周期のふらつきが大きいためである。不確かさを小さくするためには、波長が固定されているダイオードレーザーなどを入射し、干渉縞の明暗を安定させるといった数 nm レベルの移動ステージのフィードバック制御が必要になる。そのため、2 光子のエネルギー和が大きい時つまり光子の波長が短い時、2 光子量子干渉分光は 2 光子のエネルギー和の中心エネルギーを算出

することを苦手とする。同様のことは短波長な光を用いた古典干渉分光においても言え、フーリエ変換分光が赤外領域で行われる理由の一つである。しかし、本研究では複数周期のフィッティング結果の平均値を用いて中心エネルギーを算出したことで、4 Kにおける励起子分子の束縛エネルギー、6.37 eV との一致を示した。これは、励起子分子が緩和し、光子として散乱されるまでにほかの準位にトラップされるなどのエネルギーのやり取りを行っていないことを示している。さらに、干渉波形の時間幅の逆数から得られた2光子のエネルギー和スペクトル幅は0.11 meVであった。CuCl中の励起子分子のスペクトル幅に関して吸収分光[3.4]や四光波混合[3.5]などの測定手法で評価されており、0.28 meV程度と報告されている。なお、位相緩和時間に対応する2光子のスペクトル幅も試料により大きく変化する。

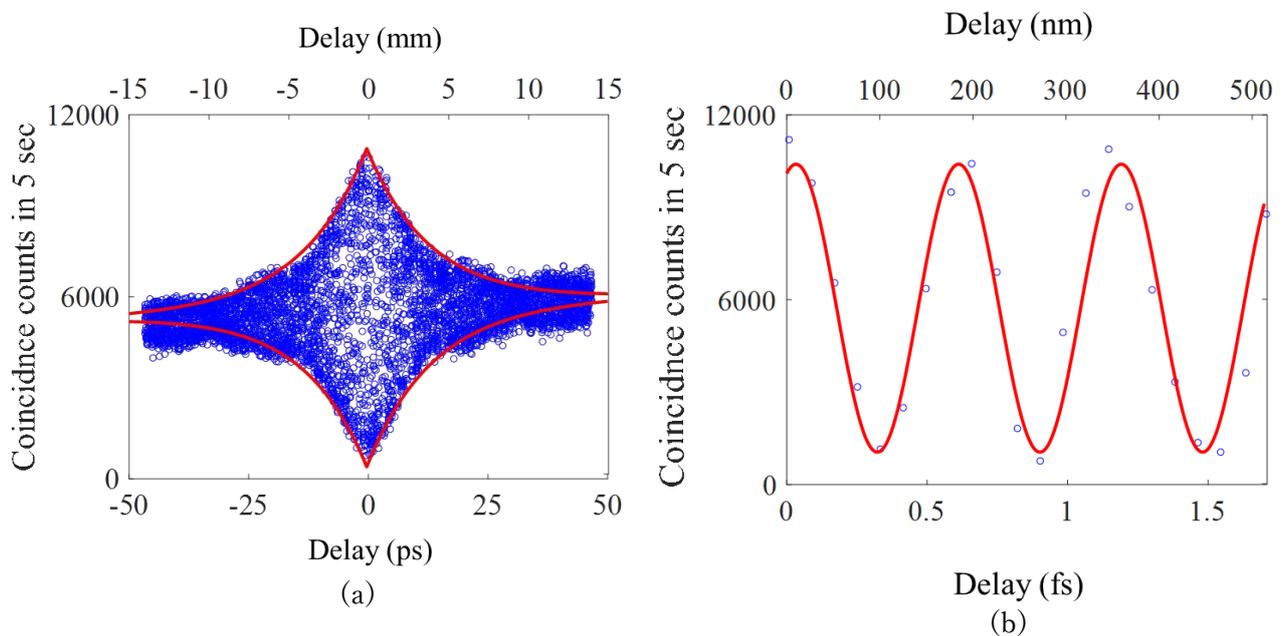


図 3-1-8 (a)NOON 干渉波形の全体像  
(b) 中心付近の詳細な干渉波形

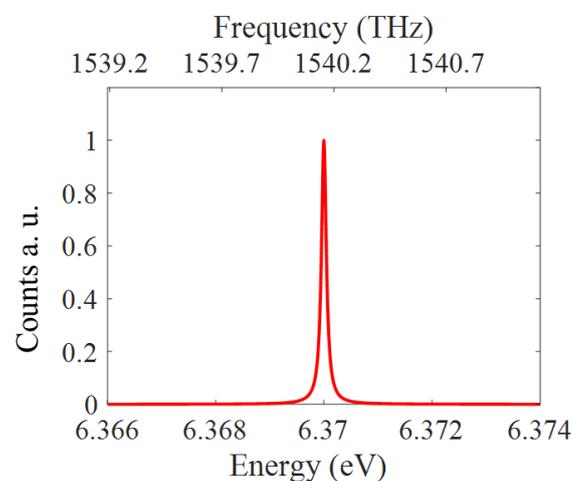


図 3-1-9 NOON 干渉波形のフーリエ変換から得られたエネルギー和スペクトル

### 3.1.4 2光子量子干渉分光まとめ

2光子量子干渉による量子分光計測の実証では励起子分子状態を介して生成される光子対に対して2光子量子干渉波形の測定を行い、干渉波形の時間幅から励起子分子の位相緩和時間の算出、得られた干渉波形のフーリエ変換から光子対のエネルギー差・和スペクトルの推定を行った。従来の励起子物性の評価は2光子吸収過程や、励起子分子から中間準位を介して散乱されるM発光などを用いて行われてきた。2光子吸収過程では吸収スペクトル測定のための掃引をすることから、十分狭帯域なレーザーを励起光として用いる必要がある。そのため、超短パルスを用いて励起光の平均強度を低く保ち、かつ非線形光学応答が強く生じる条件で観測することが困難である欠点があった。これは、低温における半導体の物性研究などの光励起による損傷閾値が比較的高い条件では問題にならないが、格子欠陥による吸収バンドが強く表れる高温領域では、励起光による試料の損傷に繋がる可能性がある。さらに、蛍光たんぱく質などの複雑分子系においても高強度の励起光を入射することは励起光による褪色を生じるきっかけとなり、強い非線形光学応答を観測するためのボトルネックになる。また、M発光を用いた測定では、励起子分子だけでなく、中間状態の影響も受けてしまうことから、励起子分子の純粋な評価が難しい。CuCl半導体単結晶では、励起子の位相緩和時間が励起子分子の位相緩和時間の1/10程度と十分に短いため、励起子分子の位相緩和時間の測定において大きな影響を及ぼすことは考えにくい。実際に励起子分子の位相緩和時間を直接測定するためには別の測定手法が必要である。励起子分子の物性評価を好条件で行うことができないのは、励起子分子の緩和過程において2つの光子が対生成されることが大きな要因である。通常の線形分光では、対生成されたそれぞれの光子のスペクトルを独立に評価することは可能であるが、光子対としてのスペクトル評価を行うことはできない。この条件により、発光測定ではRHPS散乱光の一部であるM発光から励起子分子の物性評価が行われてきた。しかし、2光子量子干渉などの量子光学計測では対生成された2つの光子を一つの状態としてエネルギー差・和の情報を抽出することができる。これは光子対を選択的に評価できる量子光学計測の特徴であり、発光型の非線形分光として古典分光では達成が困難な領域である。また半導体などの単純なバンド構造を持つ物質が対象の場合、前述のとおり多光子吸収過程においても狭帯域のレーザーを用いることで吸収型のスペクトル解析も可能である。しかし、高分子や複雑分子系などの、複雑なバンド構造を持つ物質の場合、広帯域な吸収スペクトルや狭帯域な吸収が複雑に分布する中で多光子吸収のバンドだけを周波数領域において切り出して観測することは困難であることが予想され、これは発光型の線形分光でも同様である。このような場合でも同時計数計測を用いることで、光子統計性から光子対とその他の光を分離し、背景光となる独立な光子の影響を受けず、光子対の干渉のみを観測することができる。

FFTから直接スペクトルを取得することができたエネルギー差スペクトルに関しては干渉分光の特性である、スペクトル分解能についても議論した。次節では分光器による2光子ス

ペクトル計測の結果を示すが、より広範囲に狭い間隔で測定をすることで容易にスペクトル分解能を向上させることができる点は2光子量子干渉の利点の一つである。

さらに、HOM干渉波形の結果から、周波数領域の光子対の密度行列を再構成し、光子対が周波数量子もつれ状態にあることを初めて実証した。半導体 CuCl 単結晶中の励起子分子から生成される光子対が偏光量子もつれ状態にあることはすでに実証されていることから、この光子対は2つの自由度において量子もつれ状態にある、ハイパーエンタングルド状態にあることを実証したといえる。一方で、2光子量子干渉の観測には光子対の交換対称性が求められる。これは2光子量子干渉分光の応用を狭めるものであるように思えるが、近年は非線形結晶を対象とした量子光学研究においては励起手法や光学系を工夫することで光子対に対して識別不可性を与え、量子もつれ状態を与える研究も報告されている[1.24]。これらの手法を用いることで、光子対全般に対して2光子量子干渉分光が有効になると考えている。

## 3.2 2光子スペクトル計測

2光子量子干渉波形のフーリエ変換から推定されるスペクトルは2光子のエネルギー差・和スペクトルであり、光子対のスペクトル全体を再現することはできない。そこで本節では、光子対のスペクトル全体を再構成でき、光子対の交換対称性を必要としない点でより汎用性の高い2光子スペクトル測定の実験結果について報告する。

2光子スペクトル計測に用いる光子対は2.3.2で述べたフェムト秒励起における光子対生成系を用いて生成した。散乱角度依存性の測定以外の実験では、2光子の散乱角度は $20^\circ$ に固定している。また、励起光は4f光学系のスリットの幅と位置を調整することで各測定に適切な帯域に制限した。本実験における2光子スペクトル計測の実験系を図3-2-1に示す。2光子の生成系において光子対を取り込んだシングルモードファイバをそれぞれ分光器に接続した。分光器(HORIBA IHR-320)はツェルニターナー型分光器であり、焦点距離が320 mm、回折格子は1800本/mmである。分光器の2つある出口の一方にはCCD(Charge Coupled Device)カメラが設置されており、リアルタイムで横軸を波長、縦軸を光子数とする通常のスペクトルを観測することが可能である。もう一方の出口には、単一光子検出である光電子増倍管(Photomultiplier Tube: PMT)を設置している。2光子スペクトル計測ではこちらを用いる。今回用いたPMTは位置分解能のないものであるため、PMTによるスペクトル測定は分光器の透過波長を掃引することでPMTに入射する光の波長を操作する。そのため、CCDを用いたスペクトル測定とは異なりリアルタイムでスペクトルを観測することはできない。単一光子検出器の前には可変スリットが設置されており、スリット幅を変化させることで単一光子検出器に入射する光の帯域を制限することが可能である。スリット幅を狭くすると、分光器の分解能が向上するが、あるスリット幅を境にカウントのみが減少し、分解能が向上しなくなる。本実験では、分光器1のスリット幅は0.016 mm、分光器2のスリット幅は0.04 mmで最も効率良く高い分解能(0.03 nm、0.25 meV)が得られることが分かった。以降、特に言及がなければ分光器のスリット幅は最も高い分解能が得られる設定で実験を行っている。2光子スペクトルはシングルモードファイバを接続した分光器を2次元的に掃引しながら、2次元分布のすべてのプロットにおいて同時計数を計測することで取得できる。

実際の測定は次の手順で実行した。

1. CCD スペクトル測定を確認しながら、HEP、LEP の散乱光が得られるように試料位置と散乱光取り込み系を調整する。
2. PMT によるスペクトル測定と HEP、LEP ピークの詳細位置を確認する。
3. 分光器 1 の透過波長を HEP に設定し、分光器 2 の透過波長を LEP に設定する。
4. 同時計数計測により光子対が光ファイバに取り込めているのかを確認する。
5. 光子対が検出されない場合は手順 1.から 4.を繰り返す。光子対が検出された場合は、手順 2.により得られた PMT スペクトルから分光器 1 と分光器 2 の掃引範囲を決定する。
6. 2 光子スペクトル計測プログラムを用いて 2 光子スペクトル測定を実行する。

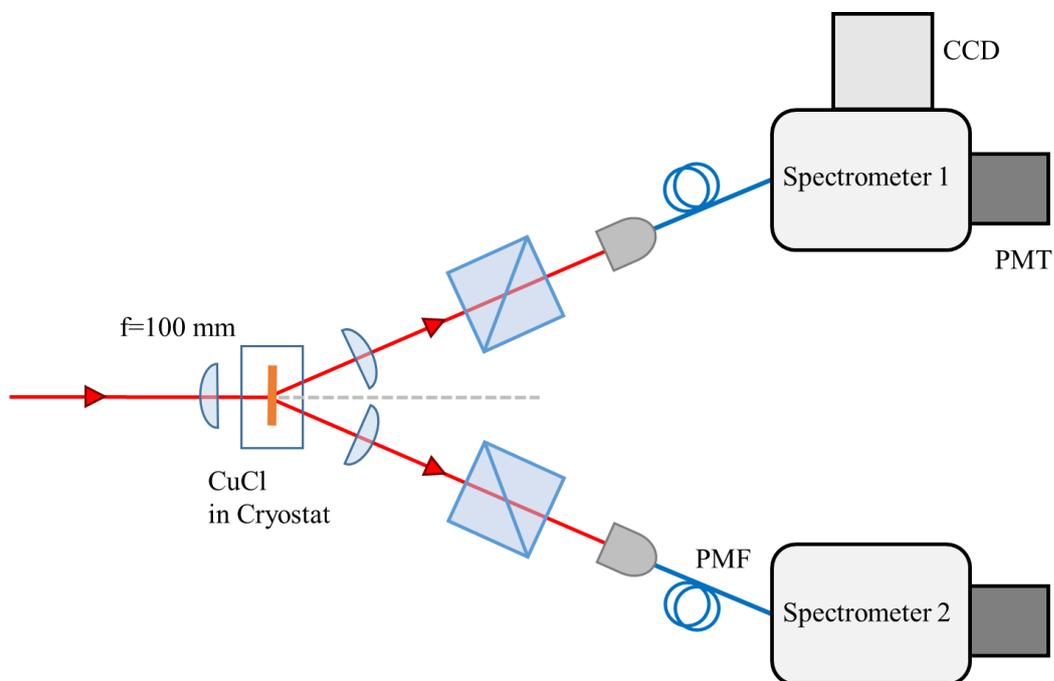


図 3-2-1 2 光子スペクトル計測の測定系

### 3.2.1 低温における2光子スペクトル

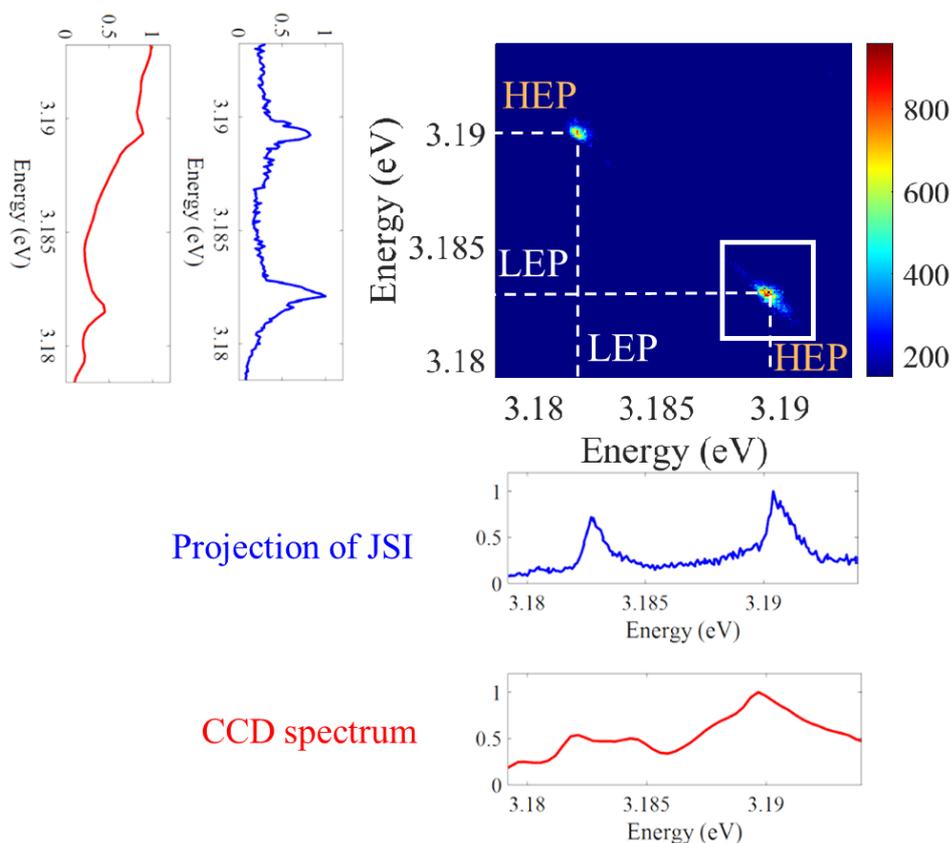


図 3-2-2 4K における広範囲の2光子スペクトル

図 3-2-2 に励起子分子の緩和過程において生成される光子対の2光子スペクトルと2光子スペクトルの各軸への射影、さらに CCD より測定した、単一光子計数値の射影に対応する通常のスペクトルを示す。励起光強度は  $150 \mu\text{W}$  ( $23.4 \text{ GW}/\text{cm}^2$ )、測定間隔は  $0.08 \text{ meV}$  ( $0.01 \text{ nm}$ ) で測定を行った。励起には 4f 光学系のスリット幅を全開にし、広帯域なスペクトル(図 2-3-4、 $\text{FWHM}=9.9 \text{ meV}$ )を持つ励起光を用いている。これにより、図 2-3-8 のように HEP、LEP によるピークと吸収されなかった励起光散乱光がエネルギー領域において重なり、通常のスペクトルにおいてこれらを区別することが困難である。実際に CCD スペクトル上では、光子対である HEP と LEP のピークがわずかに見えるだけで、励起光散乱光が支配的になっている。ピコ秒パルスレーザー励起における古典スペクトルでみられた HEP'、 $M_i$ 、 $M_i$  の発光ピークは励起光散乱光のスペクトルと重畳し、励起光スペクトルの強度が高いため観測できなくなっている。一方で2光子スペクトル上では、HEP、LEP のスペクトル以

外の励起光散乱光やその他の発光スペクトルが消失している。これは、同時計数計測により光子対以外のカウントが差し引かれているためである。これは 2 光子量子干渉において非常に強力なフィルタとして機能していた同時計数計測による光子対検出が有効に作用していることを如実に表している。

次にスペクトル分布について議論を行う。2 光子スペクトル上では HEP-LEP による分布と LEP-HEP による分布の二つがみられる。この二つの分布は $+45^\circ$  方向の対角線( $\omega_1 - \omega_2 = 0$ )に対して対称な分布を持っていることが確認できる。なお、 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ はそれぞれ横軸、縦軸の光子を 1、2 と対応させたときの周波数である。これは、横軸と縦軸の交換対称性に対応しており、光子対のエネルギー自由度における交換対称性( $\omega_{HEP}, \omega_{LEP} = f(\omega_{LEP}, \omega_{HEP})$ )を表している。コントラストや分布の形状が $+45^\circ$  方向の対角線( $\omega_1 - \omega_2 = 0$ )に対して線対称であるほど光子対の交換対称性が高い。この交換対称性は HEP、LEP が 2 台の分光器・検出器に等確率で入射していることを表し、2 光子量子干渉の明瞭度にも大きく影響する光子対の識別不可性に対応していると考えられる。例えば、識別可能かつ光子対のエネルギーが異なる場合は光子対の交換対称性がないことから 2 つの分布のうちのどちらかしか確認できず、2 光子量子干渉は観測されない。励起子分子から得られた光子対については、2 光子量子干渉において高い明瞭度が得られ、2 光子の周波数自由度における量子もつれが観測されたことから、光子対は対角線に対して対称な分布をもつ。今回の結果ではピークの強度比は横軸-縦軸として、HEP-LEP では 961、LEP-HEP では 800 となっており、強度の対称性が良いことから生成効率や取り込み効率に偏りが無いことがわかる。

本実験は 2 次元的な掃引を必要とするため、それぞれの掃引範囲を 1/2 にすることで、2 次元空間中での測定点の数が 1/4 となるため、測定時間も 1/4 に短縮される。その結果、可能な限り測定範囲を制限することでより測定間隔を細かく、測定点当たりの観測時間を長く測定することができる。そこで、本実験では分光器の分解能程度まで測定間隔を細かくしてスペクトルを取得するために以降は対称な分布を持つ 2 光子スペクトル分布のうち図 3-2-2 の白枠で囲った HEP-LEP の分布のみに対して測定を行った。白枠内の HEP-LEP の分布のみを 1 プロットあたり 0.16 meV(0.02 nm)の間隔で測定したときの 2 光子スペクトルを図 3-2-3 に示す。そのスペクトル形状に着目すると、完全な円形ではなく $-45$ 度方向に長辺を持つ楕円形の分布となっている。この 2 光子スペクトル分布を $-45^\circ$  方向に射影したスペクトルは光子対のエネルギー差を表し、そのエネルギー差スペクトルを図 3-2-4 に示す。HOM 干渉から得られたエネルギー差スペクトルの時と同様、フィッティングには Gauss 関数を用いた。スペクトル幅は 1.80 meV と算出され、2 光子量子干渉分光で得られたエネルギー差スペクトル幅 1.93 meV とおおよそその一致が確認された。2 光子のエネルギー差スペクトルも HOM 干渉の時間幅同様、試料により 0.80 meV から 5.7 meV まで大きく変化することが確認された。また、エネルギー差スペクトルの中心エネルギーは 7 meV であった。一方で、ポラリトンの位相整合条件から算出される散乱角度  $20^\circ$  における 2 光子のエネルギー差は 8 meV である。光子対のエネルギー差の算出には今回の測定において分光器の分解能

(0.25 meV)と同程度の精度が必要であり、測定精度の限界に近い領域での解析となったため、理論値との差が生じたと考えられる。2光子の散乱角度に対応する位相整合上限の変化から得られる2光子のエネルギー差の変化に関しては、後に記述する2光子スペクトルの散乱角度依存性により詳しく触れる。また、これはCCDで測定される古典スペクトルから算出されるHEPのピークとLEPのピークのエネルギー差からも算出できる値であるが、古典スペクトルで観測されるHEP、LEPのピークはあくまで同じ角度に散乱させる光子である。図3-2-5に示すように光子対として共役な光子は励起光に対して対称な方向へ散乱されているため、その古典スペクトル上でピークとして現れる光子は互いに光子対ではない、異なる励起子分子の緩和過程において生じた光子である。一方で、2光子スペクトル計測では励起光に対して対称に散乱される共役な光子対を検出し、同時計数計測を行っていることからHEP-LEPの分布は光子対の成分のみを観測している。そのため、2光子スペクトル計測では1つの励起子分子の緩和過程から生成された共役な光子対のエネルギー差を算出することに成功したと言える。

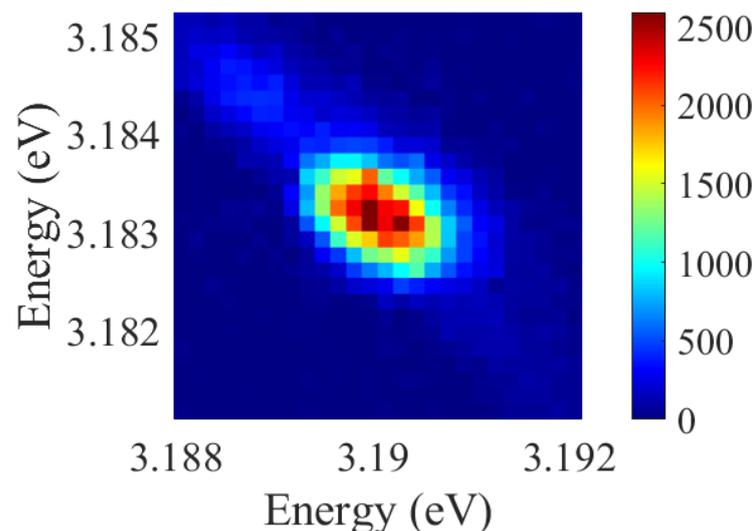


図 3-2-3 4K における 2 光子スペクトル

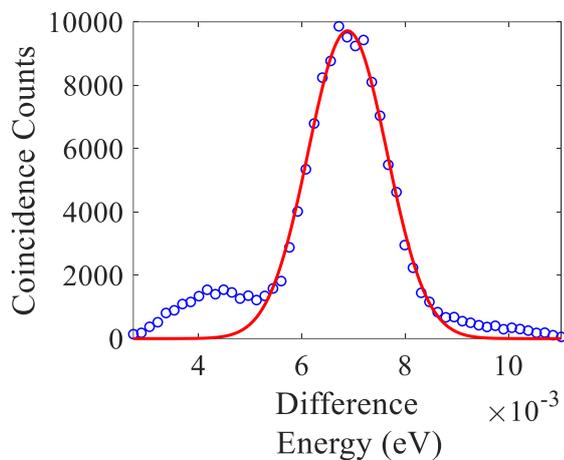


図 3-2-4 2光子スペクトルから算出されたエネルギー差スペクトル

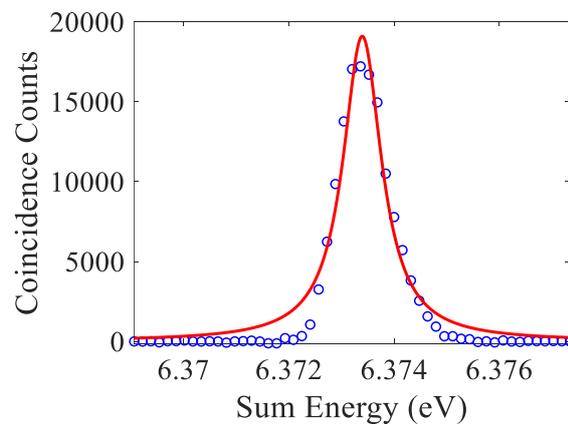


図 3-2-6 2光子スペクトルから算出されたエネルギー和スペクトル

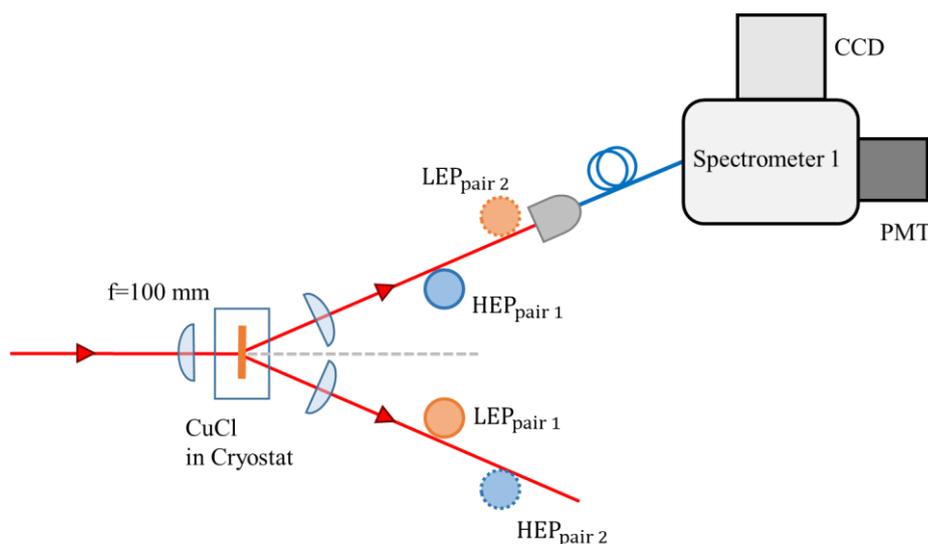


図 3-2-5 古典スペクトルで得られるスペクトルと共役な光子対の概念図

次に、光子対のエネルギー和スペクトルに対応する $+45^\circ$ 方向の対角線への射影スペクトルを図 3-2-6 に示す。フィッティングには NOON 干渉から得られた光子対のエネルギー和スペクトル同様、Lorentz 関数を用いた。フィッティングから得られた 2 光子のエネルギー和は 6.37 eV であった。これは励起子分子のエネルギー6.37 eV とよく一致していることから、光子対が確かに励起子分子の緩和により生じたものであることが分かる。また、2 光子のエネルギー和スペクトルに対応するこの射影スペクトルの幅は 0.90 meV であった。NOON 干渉波形のフーリエ変換から算出された光子対のエネルギー和スペクトルにもよく一致していることが分かる。光子対は励起子分子状態から、中間状態を介さずに直接緩和す

るため、定性的には 2 光子のエネルギー和スペクトル幅は元の状態である励起子分子のエネルギー幅に対応していることが推定される。この光子対のエネルギー和スペクトル幅と励起子分子のスペクトル幅との対応関係を定量的に明らかにするため、低温における励起子分子の吸収エネルギー幅と比較を行う。T. Itoh らによって 1980 年に報告されている励起子分子の巨大 2 光子吸収(Giant two photon: GTA)スペクトル測定[3, 4]では、低温(6 K)における励起子分子の吸収スペクトル線幅は 0.28 meV 程度である。これに対し、今回の測定で得られたエネルギー和スペクトル幅 0.90 meV の結果は広い値をとっている。これは試料とごとの励起子分子の位相緩和時間が異なっていることに由来すると考えられる。実際に、のちに T. Itoh らによって励起子分子の位相緩和時間は 50 ps 程度と本研究で得られている値よりも 3 倍近く長いことが報告されている。励起子分子のスペクトル幅と位相緩和時間が逆数の関係にあることを鑑みると、この結果は妥当であるとした。一方で、ここで述べたように 2 光子のエネルギー和スペクトルはその試料状態により大きく異なることから、低温における 2 光子のエネルギー和スペクトル幅の一致のみから励起子分子のスペクトルとの対応関係を紐解いていくことは難しい。そこで、3.2.3 で述べる 2 光子スペクトル計測の温度依存性の結果において、すでに知られている励起子物性と実際のスペクトル変化を対応付けながら議論を行う。

### 3.2.2 2光子スペクトルの角度依存性

第一章で述べたように RHPS 過程における光子対生成では、2光子の散乱角度に応じて位相整合条件を満たしながら2光子のエネルギーの離調が変化する。この散乱角度による2光子のエネルギー差の変化は古典スペクトル上での HEP、LEP の中心エネルギーのシフトによって報告されているが、古典スペクトル測定によって得られるスペクトルは同時計数計測を用いたスペクトル測定のように互いに共役な光子対として、位相整合を満たして励起光に対して対称な方向に検出されたものではなく、一つの角度に散乱されたものを検出している(図 3-2-5)。互いに対生成された共役な光子は励起光に対して対称な方向に放出されていることから、正確には対生成されたエネルギー差やエネルギー幅の変化を観測しているわけではない。一方で、2光子スペクトル測定では同時計数計測により、対生成された光子対のみを検出することが可能であり、励起光透過光に対して対称に散乱される光子対からそれぞれの散乱角度におけるエネルギー差スペクトル・スペクトル幅の観測が可能である。さらに、2光子スペクトルではスペクトルの変化に対し、任意の軸に射影することで、エネルギー差・和スペクトルのようにその広がり方向も含めた幅の評価ができる。この2光子スペクトル上の広がり方向の違いから、スペクトルに影響した要因を切り分けることで、これまでの CCD によるスペクトル解析では観測できなかったスペクトル幅の変化を観測できるかもしれない。例えば、低温の2光子スペクトルの結果から励起分子の緩和時間に起因するスペクトル変化は2光子のエネルギー和スペクトルに現れると考えられる。一方で、位相整合条件によるスペクトル変化の一例として光子対の散乱角度と離散エネルギーの計算結果から光子対のエネルギー差が現れることがわかっており、位相整合条件に起因するスペクトル変化がエネルギー差スペクトルに影響することが予想される。さらに、2光子量子干渉の結果においても述べたように、非線形結晶における光子対生成の位相整合条件では、結晶の光軸方向の長さが光子対のエネルギー差スペクトルを決定しており、HOM 干渉波形の幅が結晶によって大きく変化することからも、CuCl 半導体単結晶においても、試料の厚さが位相整合条件を介して2光子スペクトルのエネルギー差スペクトルに影響を与えると考えられる。しかし、試料の厚さと光子対スペクトルの対応関係を定量的に評価するには多くの試料が必要となり、本研究では十分な実験を行うことが難しい。そこで、ここでは位相整合条件がスペクトルに与える影響の一つである、光子対の散乱角度を変化させたときの2光子スペクトル上での変化を観測し、位相整合条件から観測されるスペクトル変化との対応関係を確認する。

光子対生成系はフェムト秒励起の系を用いた。今回は2光子スペクトル上での変化を観測することを目的としていることから、背景光を可能な限り抑えるために励起光の帯域は狭帯域に制限してある。

図 3-2-7 にそれぞれ  $20^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $50^\circ$  で測定した2光子スペクトルを示す。散乱角度の増大に伴って、2光子スペクトルの明瞭度の低下が確認できる。これはそれぞれの測定

における散乱角を大きくすると、位相整合条件を満たしてポラリトンが散乱される確率が低下し生成される光子対が減少するためである。これに対し、十分な明瞭度を得るために各散乱角における測定で励起光を  $30 \mu\text{W}$  から  $100 \mu\text{W}$  へと変化させた。

まず、2光子のエネルギー差の散乱角度を横軸としたときの2光子のエネルギー差の推移を図 3-2-8 に示す。2光子のエネルギー差は散乱角度に応じて変化していることが見て取れる。これは序論 1.7 で述べた励起子ポラリトンの分散関係とスネルの法則から算出される散乱角度依存性によく一致している(図 3-2-9)。この結果から、あくまで光子対のエネルギー差は光子対検出を行っている2光子スペクトル計測において忠実な測定が可能であるが、互いに相方は励起光透過光を挟んで対称に散乱されている光子対ではない、同一方向に散乱された HEP、LEP のスペクトルを測定した場合でもそれぞれの中心エネルギーは正確に測定出来ていることが判明した。

次に、2光子スペクトルを射影することで算出された光子対のエネルギー差・和スペクトル幅の散乱角度依存性を図 3-2-10 に示す。光子対のエネルギー差スペクトル幅に関して見ていく。エネルギー差スペクトル幅は散乱角度によってほとんど変化しないことが分かった。一般に、非線形結晶を用いた光子対生成では、結晶の長さに対応している位相整合条件による影響が $-45^\circ$ 方向のエネルギー差スペクトル幅に現れる。半導体 CuCl 単結晶中の位相整合条件と試料の厚さに関する理論的な検証は未だに行われていないが、位相整合条件が光子対のスペクトルに影響を与えることに違いはない。位相整合条件を満たすには波長分散が大きい結晶中の光路長が重要であることから、半導体中の励起子分子から生成される光子対も非線形結晶における影響と同様に結晶の厚さ方向の影響を強く受け、エネルギー差スペクトル幅に影響を与えると予想される。そのため、同一の試料では各測定での試料の厚みがおおよそ等しかったことから、エネルギー差スペクトル幅の変化が現れなかったと推察する。一方で、わずかに変化しているのは同一試料においても、励起光照射位置が変化することにより厚みが異なっているためであると考えられる。より定量的に光子対のエネルギー差スペクトル幅への影響を評価するには位相整合条件を変化させるもう一つの要因である結晶の厚さ方向との相関関係を明らかにしていく必要がある。半導体結晶の場合、結晶の厚さ方向の評価は試料の反射スペクトル測定のビート周期から推定するが、反射スペクトルのビートを分光器の CCD スペクトルで観測するには比較的大型( $50 \text{ cm}$ ~)の分光器を要する。本実験では装置の関係上  $32 \text{ cm}$  の分光器を用いており、反射スペクトルから試料の厚さを正確に見積もることが出来ないため、光子対のエネルギー差スペクトル幅と試料の厚さの関係を定量的に評価することは困難であり、行っていない。また、半導体 CuCl 単結晶を量子もつれ光子対源として量子光学研究分野で応用するのであれば、試料の厚さと2光子のエネルギー差幅との関係を定量的に明らかにしていく必要があるかもしれない。しかし、分光学的な観点から励起子分子の位相緩和を評価するのであれば結晶の厚さによる位相整合条件は直接的な影響を与えないと予想される。

次に、2光子スペクトル分布を $+45$ 度方向に射影したエネルギー和スペクトル幅に関して

議論する。2光子のエネルギー和スペクトルには大きな変化が見られなかった。エネルギー和方向のスペクトル幅が変化しないことから、励起子分子の位相緩和時間と散乱角度には相関がないことが確認された。したがって、これから取り組んでいく、試料温度に対する励起子分子の位相緩和時間の変化の評価を行う実験に関して、散乱角度による影響がないことが分かった。RHPS 散乱光において、散乱角度が小さい(励起光透過光と同軸に近い)ほど、2光子の同時計数値が高い一方で、励起光散乱光による背景光も多く取り込んでしまう。3.1で述べたように同時計数計測を用いた2光子検出は光子統計性により光子対を選択することで背景光に対して非常に強いが、過大な光子数入力に対しては検出器が飽和してしまうことから、可能な限り背景光が少ない環境で測定を行う必要がある。光子対の取り込み角度を変化させる場合、光学系を大きく組み替える必要があるため、各散乱角度における同時計数値の変化を比較することは難しいが、散乱光スペクトルの傾向として散乱角度10度では励起光散乱光を強く取り込んでしまい、30度では同時計数値が下がってしまうことが分かった。そのため、散乱角度依存性以外の測定はこれらのバランスが取れている散乱角度20°において以降の測定を行った。

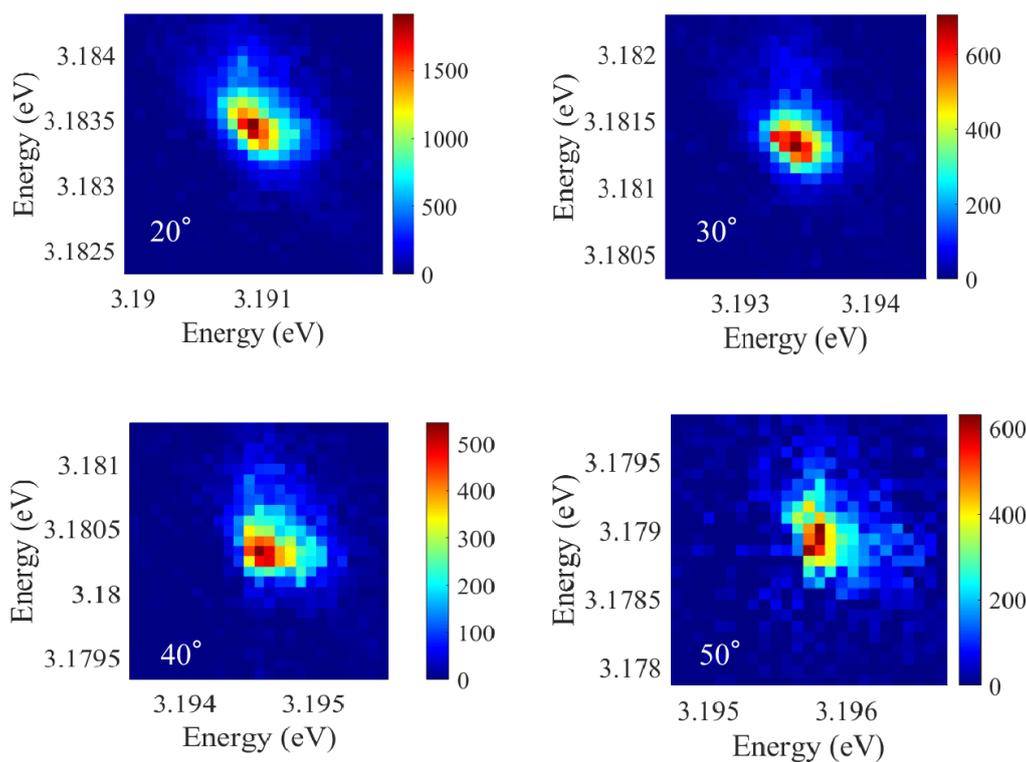


図 3-2-7 2光子スペクトルの散乱角度依存性

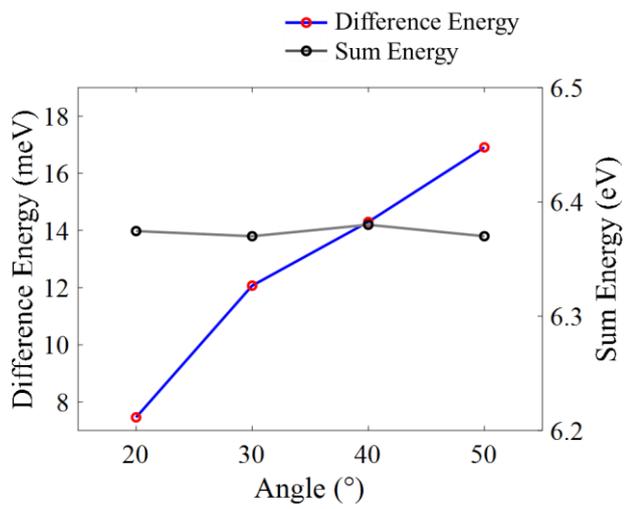


図 3-2-8 光子対のエネルギー差・和の散乱角度依存性

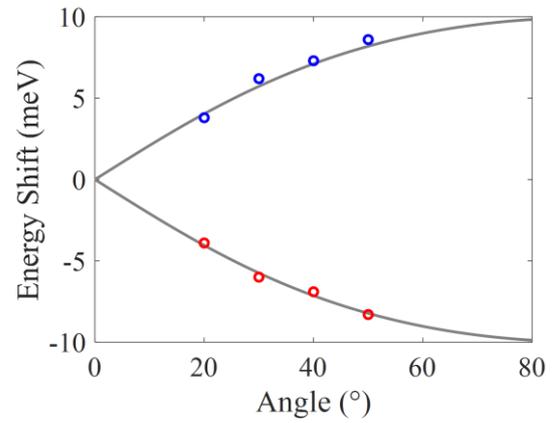


図 3-2-9 光子対のエネルギー差と位相整合条件による理論曲線

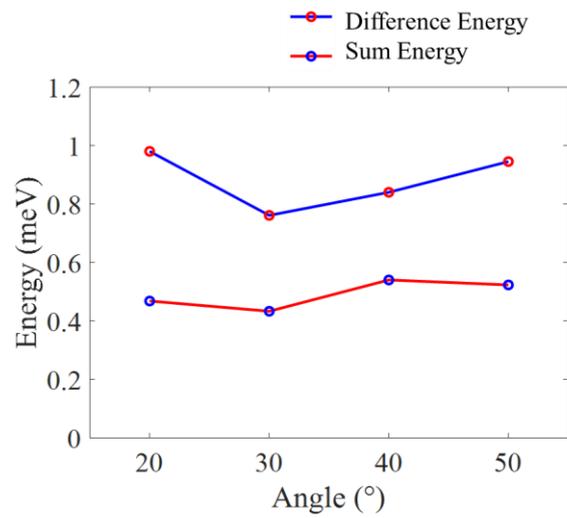


図 3-2-10 光子対のエネルギー差・和スペクトル幅の散乱角度依存性

### 3.2.3 2光子スペクトルの温度依存性

前節では光子対のエネルギー差方向のスペクトルと位相整合条件に関して議論してきた。一方で、光子対のエネルギー和スペクトルに関しては励起子分子の位相緩和時間の影響を受けているとして考察してきたが、現状では光子対のコヒーレンス時間と励起子分子の位相緩和時間が一致することが確認できているのみであるため、より詳細に対応関係を確認する必要がある。本節では、この光子対のエネルギー和スペクトルと励起子分子の位相緩和時間との対応関係に関して報告されている励起子物性をもとに比較するため、2光子スペクトルの温度依存性に関する議論を行う。励起子分子は低温において安定して存在するが、試料温度の上昇に伴ってフォノン散乱の影響を受け、位相緩和時間に顕著に影響する。実際に、励起子分子スペクトルに関して、温度上昇とともにスペクトル幅が増大する傾向がみられており[3.4]、これは位相緩和時間の減少との整合性を与えている。そこで、光子対のエネルギー和スペクトルの温度依存性と報告されている励起子分子スペクトルの温度依存性を比較することで、これらの対応関係を明らかにしていく。

2光子スペクトルの温度依存性の測定では、高温において束縛励起子発光の増大に伴って背景光が増大することが予想される。そこで、検出器への過大入力を防ぐためなるべく背景光を生じない方法で測定を行う必要がある。狭帯域の励起光を用いる場合、励起光強度の観点ではピコ秒レーザーを用いたほうが良いが、温度変化に伴う共鳴波長の変化に対応するため、励起光波長を微調整する必要がある。しかし、狭帯域なピコ秒レーザーをモードロック発振させた場合、広帯域なフェムト秒レーザーのモードロック発振と比較して発振波長の微調整が困難である。対して、フェムト秒レーザーの帯域を制限して励起光とした場合、4f光学系のスリット位置を変化させることにより容易に励起光の中心エネルギーを調整することが可能である。より実験を円滑に行うために、帯域制限後の励起光強度はピコ秒レーザーに劣るが、フェムト秒励起の光子対生成系を用いている。また、試料の温度調整は液体ヘリウムで冷却されている試料を内部のヒーターにより試料ホルダーを介した加熱で行っている。試料ホルダーの温度も変化するため、試料ホルダーが熱により伸縮する。結果として、試料位置が変化することで励起光照射位置が変わってしまい、低温での測定で得られていた散乱光スペクトルが得られなくなる。そのため、試料温度を変化させる度に励起光透過光と CCD による散乱光スペクトルを確認しながらクライオスタットの位置を微調整する必要がある。

励起子分子自体は 100K 以上においても存在することが確認されているが、温度上昇に伴うフォノン散乱の影響により、励起子分子が運動量緩和を生じ HEP、LEP としてではなく、M バンドに緩和する確率が高くなることで光子対の検出が困難になる。さらに、共鳴エネルギーは温度上昇によってブルーシフトすることから、発生した光子が再度吸収されやすくなり、試料を透過できる確率が低下する。結果として発光効率の低下が生じることや、長

時間測定による発光効率の低下から発光強度が均一に保てないことなどの理由から、本研究で測定可能であった最高温度は 50K であった。試料温度の上昇に伴う励起子分子発光の収集効率低下に対応するため、高温における測定では低温時に比べ励起光強度を上昇させ、さらに同時計数の測定時間を長くした。また、試料温度の上昇により励起子分子の吸収エネルギーがブルーシフトすることから、励起光の波長も適宜調整している。それぞれのデータにおける励起光強度や積算時間の測定条件を表 3-1 に掲載した。

実際に測定された各温度における 2 次元スペクトルを図 3-2-11 に示す。2 次元スペクトル分布を見てみると、30 K 以下の低温では-45 度方向に広い分布を持つ負の相関が見えるが、それ以上の高温においては+45 度方向の分布が広がってくることで円形の無相関に近い形状を取ることがわかる。これらの 2 次元スペクトルをそれぞれ-45 度方向(エネルギー差方向)と+45 度方向(エネルギー和方向)の軸に射影した結果を図 3-2-12 に示す。-45° 方射影スペクトルのフィッティングには Lorentz 関数を、+45° 方向と水平方向への射影スペクトルのフィッティングには Gauss 関数を用いた。

エネルギー差スペクトルの中心エネルギーは温度上昇に伴って高エネルギー側にシフトしていることが確認された。光子対の各散乱角度とエネルギー差の対応関係は、励起子分子のエネルギーや屈折率、励起子のエネルギーなどの影響を受ける。これらのバランスが結果として同一角度に散乱される光子対のエネルギーシフトを増大させていることを表している。低温における光子対のエネルギーシフトと散乱角度についての理論曲線は提示したが、高温において同様の理論曲線を描写するには高温領域における励起子物性の解明が必要となる。さらに、エネルギー差スペクトルの幅に関しても増大傾向がみられる。このエネルギー差方向のスペクトル幅の増大は温度上昇により増大したフォノン散乱がポラリトン-フォノン散乱により励起子ポラリトンの運動量に影響したため、結果として位相整合条件が厳密に成り立たなくなっていることによると考えている。位相整合条件が温度上昇により緩くなったことで散乱角度とエネルギー差の対応関係が曖昧になったことがエネルギー差スペクトル幅の増大に寄与していると推定される。低温での CuCl 中の励起子物性に関しては、励起子分子のエネルギーや励起子のエネルギーのほかに屈折率などのパラメータからポラリトンの分散が調べられているが、温度上昇に伴うフォノン散乱との相互作用の影響は未だに報告されていない。そのため、エネルギー差スペクトル幅の増大が励起子ポラリトン-フォノン散乱の影響であることを実証するためには試料の厚さによる影響などから多角的に調べる必要がある。また、エネルギー差方向のスペクトル幅の増大に対応する形で水平方向への射影スペクトルの幅も変化がみられる。これは光子対が 2 光子スペクトルにおいてエネルギー差方向に広い分布を持っているためである。通常の 1 光子のスペクトルに対応している水平方向の射影スペクトルは、2 光子スペクトル分布上でより広帯域な分布を持つ広がり方向の影響を支配的に受ける。そのため、RHPS 散乱光のような負の相関を持つ分布の場合はエネルギー差方向の影響を強く受け、PPKTP 結晶を超短パルスで励起した SPDC 過程で生成されるような正の相関を持つ光子対の場合はエネルギー和方向のスペクトル幅

の影響が支配的になる。したがって、今回のような負の相関を持つ光子対の場合、通常の発光スペクトル測定で得られる RHPS 散乱光スペクトルはエネルギー差方向の変化を反映しており、これから議論するエネルギー和方向のスペクトル変化の情報の抽出が困難であることを示唆している。実際に、1光子のスペクトルとしての横軸、縦軸への射影スペクトルの幅とエネルギー差スペクトル幅を各温度においてプロットしたものを図 3-2-13 に示す。ここで、エネルギー差スペクトル幅が水平・垂直方向への射影スペクトルよりも 1.4 倍程度大きいのは、エネルギー差スペクトルは対角線方向で幅を評価しているためである。エネルギー差方向のスペクトル幅に影響され、水平・垂直方向への射影スペクトルも変動している。このことから、1光子のスペクトルが 2光子スペクトル分布においてより広帯域なエネルギー差スペクトル幅の影響を強く受け、エネルギー和スペクトルの評価ができないことを確認できた。

次に、2光子のエネルギー和スペクトルに関して議論していく。2光子のエネルギー和スペクトルの温度依存性を図 3-2-12(b)に示す。光子対のエネルギー和が温度上昇によりシフトしていることが確認できる。これは高温領域においては吸収スペクトルに現れていた温度上昇に伴う励起子分子エネルギーのブルーシフトを反映したものである。低温においては 3.1 で確認したように、励起子分子のエネルギーや 2光子量子干渉分光手法の一つである NOON 干渉波形のフーリエ変換から算出された 2光子のエネルギー和(6.37 eV)ともよく一致している。スペクトル幅に関してみていくと、試料温度 4 K~50 K の間で増大し、4 K における 0.90 meV から 50 K では 1.24 meV まで 1.37 倍に増大した。これは、励起子分子-フォノン散乱の影響により、励起子分子の位相緩和時間が減少したことがスペクトル幅の増大に現れていると考えている。横軸に温度、縦軸に 2光子のエネルギー和スペクトル幅をプロットしたものを図 3-2-14 に示す。黒の実線は Akiyama らによって過去に報告されている CuCl 中の励起子分子スペクトルを 2光子吸収測定によって取得された際のフィッティングである[3. 6]。実線は本測定で取得した温度依存性を Akiyama らの報告に基づいてフィッティングした結果である。用いたフィッティング関数は式(3.2.1)である。

$$W = W_{ac} + W_{op} + W_{ex} \quad (3.2.1)$$

それぞれ、 $W_{ac}$ は音響フォノン、 $W_{op}$ は光学フォノン、 $W_{ex}$ は励起光による励起子の蓄積の影響による項である。さらに、それぞれ、 $W_{ac}$ は式(4.2)、 $W_{op}$ は式(4.3)で書かれる。

$$W_{ac} = \left(\frac{2}{\pi}\right) \frac{g_{mol} k_B T_1}{\exp\left(\frac{T_1}{T}\right) - 1} \quad (0 < T < T')$$

$$W_{ac} = \frac{0.3 g_{mol}^2 (k_B T)^2}{m_{mol} u^2} \quad (T' < T) \quad (3.2.2)$$

$$W_{op} = \frac{F}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.2.3)$$

$g_{mol}$ は励起子分子と音響フォノンの結合定数、 $\omega_{LO}$ は光学フォノンのLOモードにおける振動数、 $T_1$ および $F$ はフィッティングパラメータである。また、 $m_{mol}$  ( $=5.29 m_0$ )は励起子分子の並進運動における有効質量、 $u$  ( $=3.6 \times 10^5$  cm/s)は音速に対応している。低温における音響フォノンと励起子分子の散乱過程はシングルフォノン散乱と呼ばれ、一つのフォノン散乱が終了してから次のフォノン散乱が行われる。しかし、高温領域においては一つのフォノン散乱の途中で別のフォノンとの散乱が生じてしまい、マルチフォノン散乱としてフォノン散乱の影響を受ける。これらの2つのフォノン散乱領域を分けるパラメータとして $T'$ が用いられている。 $T'$ は650 K程度と報告されており、本研究では $T \leq T'$ の領域でデータを取得していることから(3.2.2)の上式を用いた。フィッティングの結果、 $g_{mol} = 0.088$ 、 $T_1 = 9.9$  K、 $F = 69$  meV、 $W_{ex} = 0.87$ と得られた。なお、報告されているフィッティング結果は $g_{mol} = 0.07$ 、 $T_1 = 9$  K、 $F = 83$  meV、 $W_{ex} = 0.26$ である[3.6]。これらの結果から、本研究で得られた光子対のエネルギー和スペクトル幅は音響フォノン散乱の影響が小さい低温において幅が広いことが分かる。これは、Akiyamaらの報告に比べて外乱の影響が小さい励起子分子の純粋なエネルギー幅が狭いことを表しており、励起子分子の位相緩和時間が短いことに対応している。実際に、Akiyamaらの報告では励起子分子の位相緩和時間は50 ps[3.6]とあり、本研究の2光子干渉によって得られた励起子分子の位相緩和時間(17 ps)よりも長いことが分かっている。それ以外のパラメータに関しては四光波混合を用いた方法によって報告されている結果と対応した結果が得られた。特に35 Kから顕著に現れる光学フォノン散乱の影響は吸収分光による結果とよく一致しており、2光子スペクトルのエネルギー和スペクトルが励起子分子のスペクトルに対応していることを強く示唆している。このことから、2光子のエネルギー和スペクトルが励起子分子スペクトルと対応していることが明らかとなり、2光子スペクトルから励起子物性の評価が可能であることを実証した。発光型の励起子分子スペクトルの直接測定はこれまでに報告例がない。これは、励起子分子が直接緩和することによって生じる光子対のスペクトルは負の相関であるため通常のスペクトル測定では2光子のエネルギー和スペクトルを観測することが困難だからである。そのため、吸収分光や四光波混合による測定結果が報告されてきた。しかし、吸収スペクトルや四光波混合を用いた評価手法では、背景光として発生する光を分離観測していないため、対象となる非線形光学応答とその他の光学応答を区別することが難しい。一方で2光子スペクトル測定では非線形光学応答を選択的に検出することが可能かつ、複雑な要因に起因するスペクトル変化を2次元的な広がり方向から分離して評価することが可能である。その実証実験として、本研究では2光子のエネルギー差スペクトルに影響を与える位相整合条件の変化と2光子のエネルギー和スペクトルに変化を与えるフォノン散乱による影響を評価した。

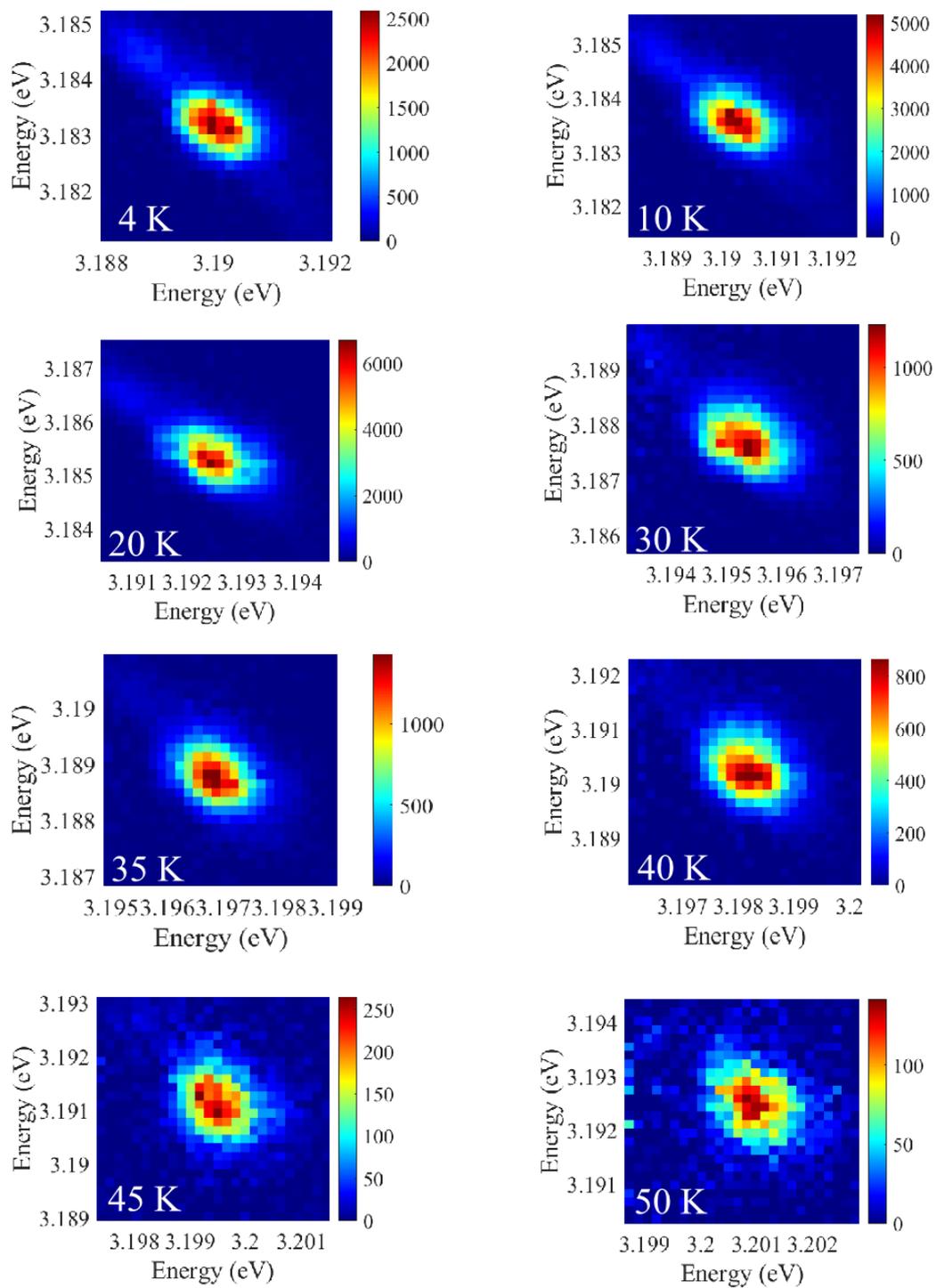


図 3-2-11 各温度における 2 光子スペクトル

表 3-1 2光子スペクトルの測定条件

温度 (K)	励起光強度 ( $\mu\text{W}$ )	積算時間 (sec)
4	50	3
10	100	3
20	170	3
30	170	4
35	170	3
40	180	6
45	180	6
50	150	6

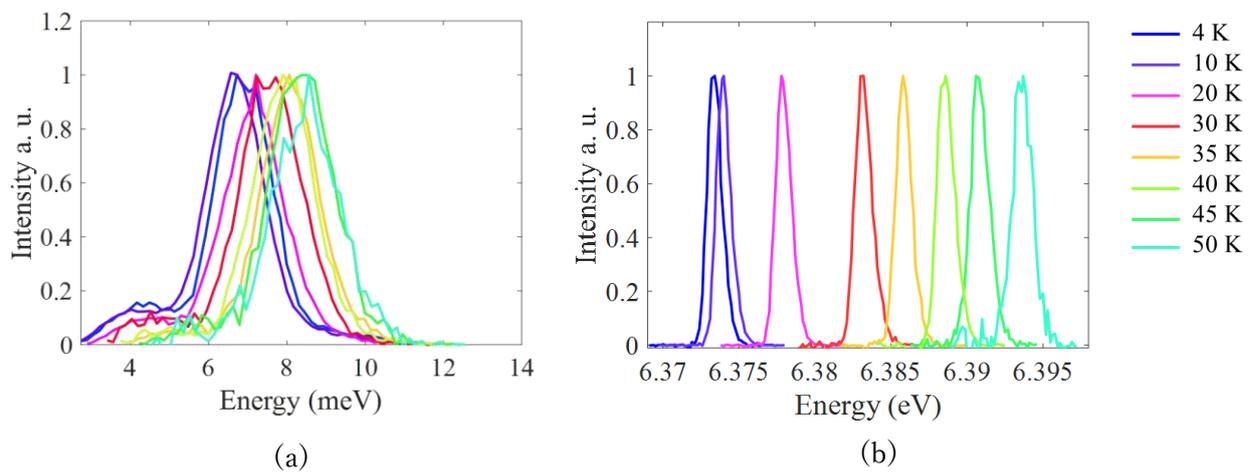


図 3-2-12 (a)エネルギー差、(b)エネルギー和スペクトルの温度依存性

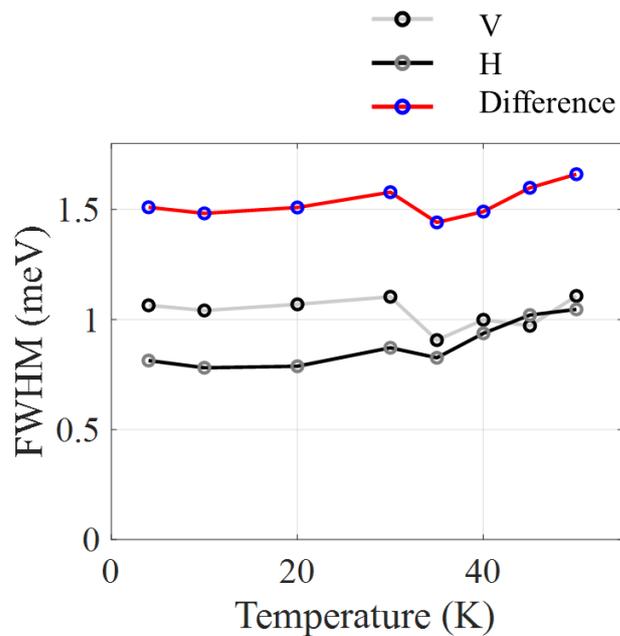


図 3-2-13 エネルギー差・水平・垂直射影スペクトル幅の温度依存性

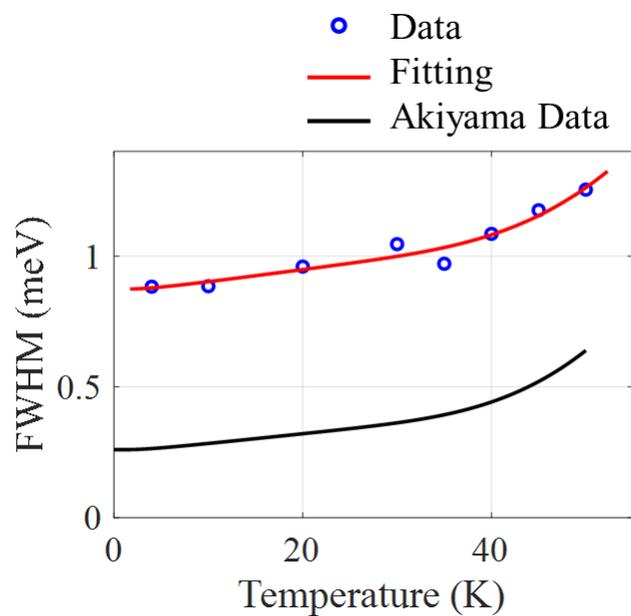


図 3-2-14 エネルギー和スペクトル幅の温度依存性

### 3.2.4 2光子スペクトル計測まとめ

2光子スペクトル分光では、光子対の周波数分布を2次元的に取得することで光子対の周波数分布を観測した。2光子スペクトル分布は2次元的な分布を任意の軸に対して射影することで任意の広がり方向に対して評価が可能である。その例として本研究では、 $+45^\circ$ 、 $-45^\circ$ 対角線に対して2光子スペクトル分布を射影し、光子対のエネルギー差・和のスペクトル評価を行った。さらに、2光子スペクトル分布を縦軸、横軸に射影することにより HEP、LEP の1光子のスペクトル分布との対応関係を議論した。CuCl 半導体結晶中の励起子分子の場合、エネルギー差方向に広い分布を持つことから、1光子スペクトルの幅はエネルギー差方向のスペクトル幅が支配的に影響することが確認できた。一方で、励起子分子の位相緩和によって制限されるのはエネルギー和方向のスペクトル広がりであり、1光子スペクトルではその広がりの変化の確認が適切にできない。このことから、2光子スペクトル計測を用いて1次元の古典スペクトルを用いた発光測定では観測が困難な励起子分子発光スペクトルの評価に成功したと言える。

さらに、エネルギー和スペクトル幅の温度上昇による変化が、すでに報告されているフォノン散乱による励起子分子のエネルギー広がりとの結果と一致していることを確認した。2光子量子干渉から得られたエネルギー和方向の位相緩和時間との整合性を確認し、エネルギー和スペクトルが励起子分子スペクトルに対応していることを実証することに成功した。これまでの励起子分子の評価には励起子分子の緩和において中間状態である励起子状態を介して生成される光子が用いられてきた。しかし、この光子は励起子分子状態の緩和の情報と中間状態の励起子の緩和の情報の双方を含んでおり、これらを分離することは困難である。一方で、2光子スペクトル計測による分光では、励起子分子状態から直接緩和する光子対を分光するため、元の状態である励起子分子のエネルギーを忠実に反映した評価が可能である。

次に、2光子量子干渉によるアプローチとの対応関係を考える。2光子スペクトル計測は、2光子量子干渉分光における欠点である、光子対のエネルギー和の正確な推定が困難であることや、得られるスペクトルがエネルギー差・和スペクトルに限られることなどの特性を補うスペクトル評価が可能であることが分かった。さらに、2光子量子干渉を高い明瞭度で得るためには光子対の識別不可性が明瞭度に影響していたが、2光子スペクトル計測では、識別不可性の有無を問わず、光子対全体に対して有効である。この特徴は非線形分光としての高い汎用性につながる。一方で、フーリエ変換の関係にあるスペクトルの直接測定と干渉波形からの推定という2つのアプローチにおいて、2光子スペクトル計測においては2光子のエネルギー和を正確に取得できる一方で2光子のエネルギー差は分光器の分解能に近い領域での測定となり、正確な取得が困難であった。対して、2光子量子干渉では、2光子のエネルギー差は干渉波形の振動として直動ステージの精度に対して低周波で現れることから算出が容易であるが、エネルギー和は直動ステージの分解能に近い領域での振動周期を観

測する必要があった。このような結果から、2光子量子干渉分光と2光子スペクトル計測は相補的な関係にあると言える。

一方で、発光測定以外の手法として、励起子物性の評価に用いられてきた吸収分光による測定手法はすでに広く用いられているように、非線形光学過程に限らない幅広い物性評価に有効である。他の吸収バンドや背景光の影響を受けない環境においては量子分光計測より短時間の測定で励起子分子のエネルギー評価が可能である。2光子スペクトル分光では、2次元的なスペクトル分布の各点を順に測定していく必要があることから、測定時間が長い特徴がある。そのため、時間的にスペクトルが変化する過程や、測定時間内に褪色が生じる場合は正しいスペクトル情報が得られなくなる。この問題に対し、2台の分光器の透過波長を2次元的に掃引する手法以外の測定手法を開発していく必要がある。

### 3.3 量子状態トモグラフィ計測

この章では光子対の偏光自由度における量子光学計測手法である量子状態トモグラフィを励起子分子から生成された光子対に対して適用した結果について述べる。CuCl 中の励起子分子から生成された光子対は低温において偏光量子もつれ状態にあることが知られている。これは、励起子分子の緩和の際にスピン角運動量が保存されていることに起因する。しかし、古典的な偏光計測では励起子分子準位の偏光測定が困難であることから励起子分子のスピン緩和時間の測定は報告されていないため、フォノン散乱の影響を受ける高温領域においてもスピン角運動量が保存され、偏光量子もつれ状態を保っているかは明らかではない。そこで、本研究では、量子状態トモグラフィ測定により高温領域における偏光量子もつれを評価し、フォノン散乱の影響を観測することで、量子光学計測手法が従来手法では困難であった偏光評価を達成できることを実証する。

#### 3.3.1 量子状態トモグラフィ計測

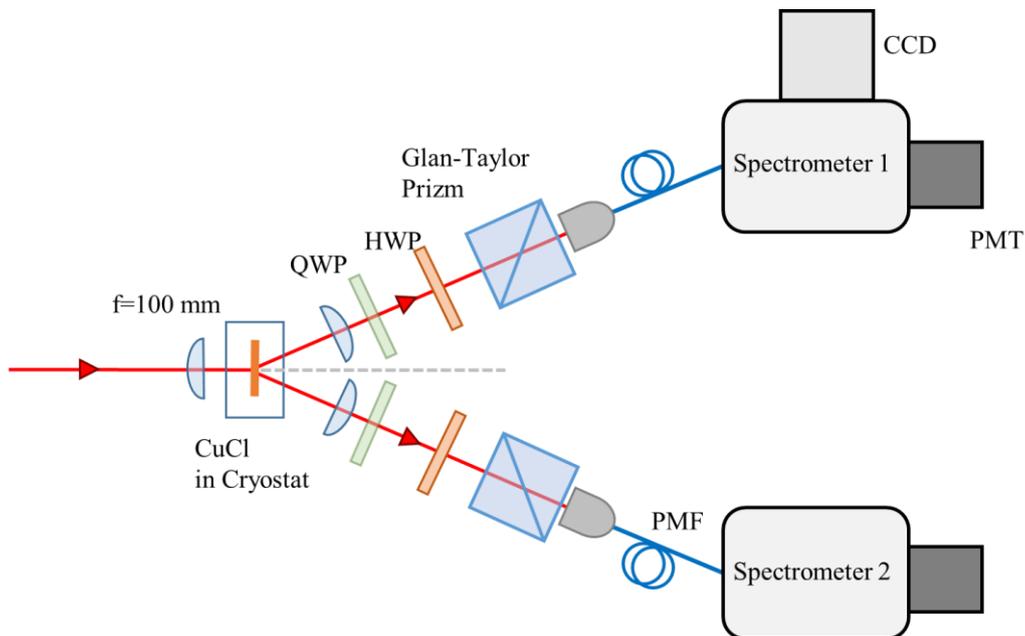


図 3-3-1 量子状態トモグラフィ計測における光学系図

図 3-3-1 に量子状態トモグラフィ測定で用いた測定系を示す。2 光子に拡張された偏光計では、2 光子の光路にそれぞれ 1/2 波長板、1/4 波長板、偏光板を配置する。光子対は散乱の際に鏡写しのように対称な偏光関係にあることから、波長板の回転方向には注意が必要で

ある。偏光計を透過した光子対はシングルモードファイバに結合され、シングルモードファイバを介して分光器に入射される。分光器 1 の透過波長を HEP(388.16 nm)のピークに合わせて、分光器 2 の透過波長を LEP(390.10 nm)に調整することで HEP と LEP を検出する。光子対の検出は分光器の出口側に設置された PMT の信号を同時計数計測することで行った。実験の際には 16 組の基底を事前に設定することで各測定基底における測定を自動で行うプログラムを用いた。実際の測定に用いた射影基底の組み合わせとその時の時間相関ヒストグラムを図 3-3-2 に示す。密度行列の推定にはこれらの時間相関ヒストグラムから算出された 0 ディレイにおける同時計数値から、密度行列の算出を行った。

本研究では、量子状態トモグラフィ測定により励起子分子から生成された光子対の偏光の自由度における量子もつれを評価する。さらに、試料温度を上昇させることでフォノン散乱の偏光量子もつれへの影響を定量的に評価する。

まず低温における光子対の偏光状態に関して議論する。試料温度が 4K の時に測定された密度行列を図 3-3-3 に示す。励起光強度は 50  $\mu\text{W}$ 、一つの測定基底あたりの積算時間は 20 sec である。密度行列からわかるように、 $|RL\rangle\langle RL|$ 、 $|RL\rangle\langle LR|$ 、 $|LR\rangle\langle RL|$ 、 $|LR\rangle\langle LR|$ の成分がそれぞれ高い値をとっている。2 光子の偏光状態が式(1.7.14)で示すような量子もつれ状態であるとして、式(3.3.1)のような密度行列との Fidelity を算出したところ、0.92 となり、理想的な量子もつれ状態に非常に近い状態にあることを確認した。

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.3.1)$$

量子もつれの度合いに対応するタングル T と混合状態の度合いを表すリニアエントロピー L はそれぞれ  $T=0.95$ 、 $L=0.028$  と算出された。これまでに報告されている CuCl 単結晶中の励起子分子から生成された光子対のタングルの値は 0.65[1. 2]となっており、今回の測定ではさらに高いタングルの値が得られたことから、非常に高い量子もつれ状態にあることが分かった。また、リニアエントロピーが 0 に近いことは光子対が純粋状態に近いことに対応しており、低温においては 2 光子のコヒーレンスが保たれていることを表している。

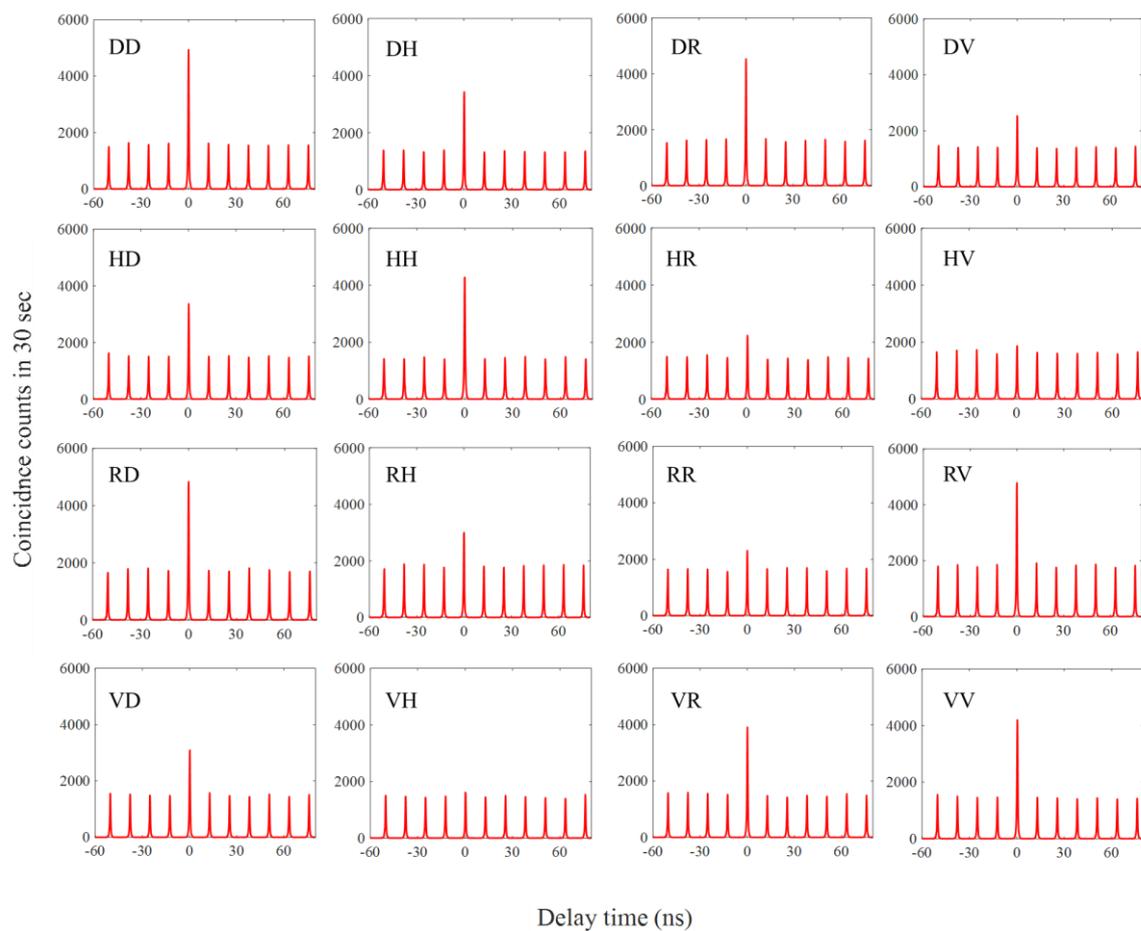


図 3-3-2 各測定基底における時間相関ヒストグラム

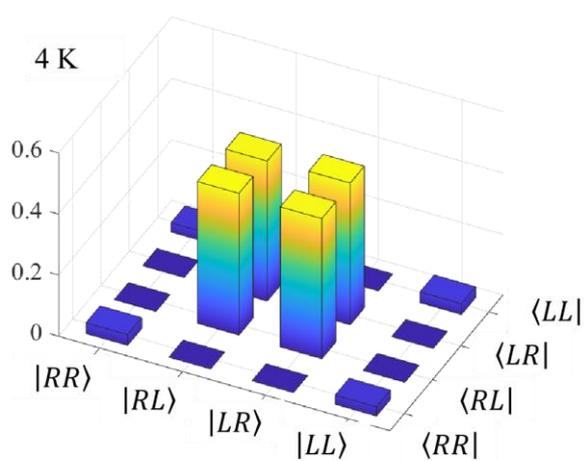


図 3-3-3 算出された密度行列

次に、この状態から試料温度を上昇させることで、フォノン散乱の偏光自由度への影響を明らかにしていく。表 3-2 に 2 回の測定から得られた各温度における実測値の平均値と不確かさを、表 3-3 には算出された密度行列の値を記載する。また、図 3-3-4 に各温度における密度行列を示す。さらに、それぞれの密度行列の数値データもあわせて記載する。なお、プログラムの関係上、実測値として負の値は取り扱うことが出来ないことから、密度行列の算出の際には負の値は 0 として入力した。2 光子スペクトル測定の結果と比較するために、量子状態トモグラフィ測定は各温度の 2 光子スペクトルの測定の直後に行った。測定の順番として、50 K の 2 光子スペクトル測定 → 50 K の量子状態トモグラフィ測定 → 45 K の 2 光子スペクトル測定 → ...、のように高温から温度を降下させながら各温度において測定を行った。量子状態トモグラフィ測定の温度依存性に関しても高温における同時計数値の低下のために励起光強度と測定の積算時間を増加させた。また、2 光子スペクトル測定と比較して、1 つの測定基底ごとの同時計数値ふらつきによる影響が解析結果に大きく影響することから、2 光子スペクトル測定時よりも長い積算時間で測定を行った。図 3-3-5 の青のプロットは横軸に試料温度、縦軸にタングルをプロットした結果である。低温においては  $T=0.95$  と高い量子もつれ状態にあった光子対は試料温度 45 K までは高い量もつれ状態を保っており、50 K で  $T=0.60$  まで急激に減少している。2 光子の偏光状態は励起子分子のスピンの状態を反映して決定されることから、タングルの低下は励起子分子のスピンのコヒーレンスの低下に対応していると考えられる。実際に図 3-3-5 の赤のプロットで示したリニアエントロピーは 50 K において大きく増大しており、リニアエントロピーの増大によるタングルの低下と整合性が確認できる。

図 3-3-6 では横軸にリニアエントロピー、縦軸にタングルとして各試料温度における結果をプロットした。各温度において 2 回分の測定データを記載している。図中の黒実線は Werner 状態と呼ばれるタングルとリニアエントロピーの理論上の限界曲線である。実測値は、Werner 状態の直線よりも大きい値をとることができない。実際に、測定点が限界曲線よりも下側に存在することから、フォノン散乱の影響により光子対の偏光状態が混合状態に近づき、リニアエントロピーの上昇によりタングルが低下している様子が確認できる。CuCl 半導体単結晶中の励起子のスピン緩和についての研究は低温においては、吸収測定による報告から 120 ps 程度であると知られている。これは 2 つの直交する円偏光の励起光に時間差を与えて入射し、励起子 → 励起子分子と励起することで励起子分子のスピンの緩和時間を観測している。一方で、励起子分子に関しては励起子分子 → 状態 X のように、さらに上の準位へ励起することが出来ないため、同じ手法でスピンの緩和時間を観測することが出来ない。しかし、量子状態トモグラフィでは光子対の偏光状態を直接観測することが出来ることから、偏光度の時間変化から元の状態である励起子分子のスピンドYNAMIXが観測可能であると期待できる。2 光子のエネルギーとスペクトルでは 40 K 以降で音響フォノン散乱の影響が表れていたのに対して、偏光の自由度におけるフォノン散乱の影響はより高温領域で現れている。このことから、励起子分子のスピン緩和時間は低温においては位相緩和

和時間に制限されており、高温においてはスピン緩和がより顕著にフォノン散乱の影響を受けて減少し、ある温度を境にスピン緩和時間が位相緩和時間よりも短くなるという仮説が立てられる。この仮説を実証するには、偏光の量子もつれに対して時間分解分光を行い、吸収測定による時間分解分光の結果と照らし合わせて議論していく必要がある。

表 3-2 量子状態トモグラフィの測定結果

測定基底	4 K		10 K		20 K		30 K	
	Average	±	Average	±	Average	±	Average	±
HH	43403	3369	84576	2450	116586	11065	19271	1440
HV	547	14	1421	88	531	59	117	110
HD	20825	1774	40430	341	57408	6790	9938	827
HR	19589	788	38634	686	52043	6024	9580	35
VH	157	162	388	144	-196	218	-57	26
VV	46918	2085	92922	1637	123842	8191	22168	571
VD	25037	1003	50918	1303	62980	2132	10853	172
VR	23766	94	46429	2401	59941	558	9932	196
DH	25074	387	49865	2887	67301	3531	11305	109
DV	20540	165	40908	2374	57702	1586	9580	59
DD	46174	429	87622	8358	132278	1456	22510	219
DR	12866	4	24631	2238	43367	760	9852	113
RH	18699	331	35516	2462	53911	1522	9723	591
RV	27689	464	52696	2905	66879	3894	10717	630
RD	13012	65	24524	2579	43238	2521	9385	211
RR	2443	37	4028	338	3190	105	72	78

測定基底	35 K		40 K		45 K		50 K	
	Average	±	Average	±	Average	±	Average	±
HH	22824	1537	8655	48	2182	118	585	16
HV	590	28	171	38	4	18	-1	29
HD	12114	53	4220	74	1097	81	333	32
HR	11234	286	4142	96	1018	4	243	10
VH	294	222	50	52	-14	3	-1	50
VV	25552	520	10118	231	2310	86	610	10
VD	13656	303	5537	132	1150	64	342	6
VR	12274	207	4975	31	1138	14	303	51
DH	13778	759	5292	278	1166	52	362	25
DV	11631	574	4349	85	861	22	215	103
DD	26878	1436	10830	430	2306	11	593	36
DR	13089	670	5778	260	1383	56	348	2
RH	12050	1038	4208	99	939	48	246	3
RV	14026	1383	5266	91	1181	102	328	28
RD	13922	1298	5781	37	1243	78	364	42
RR	312	4	82	99	-19	44	46	16

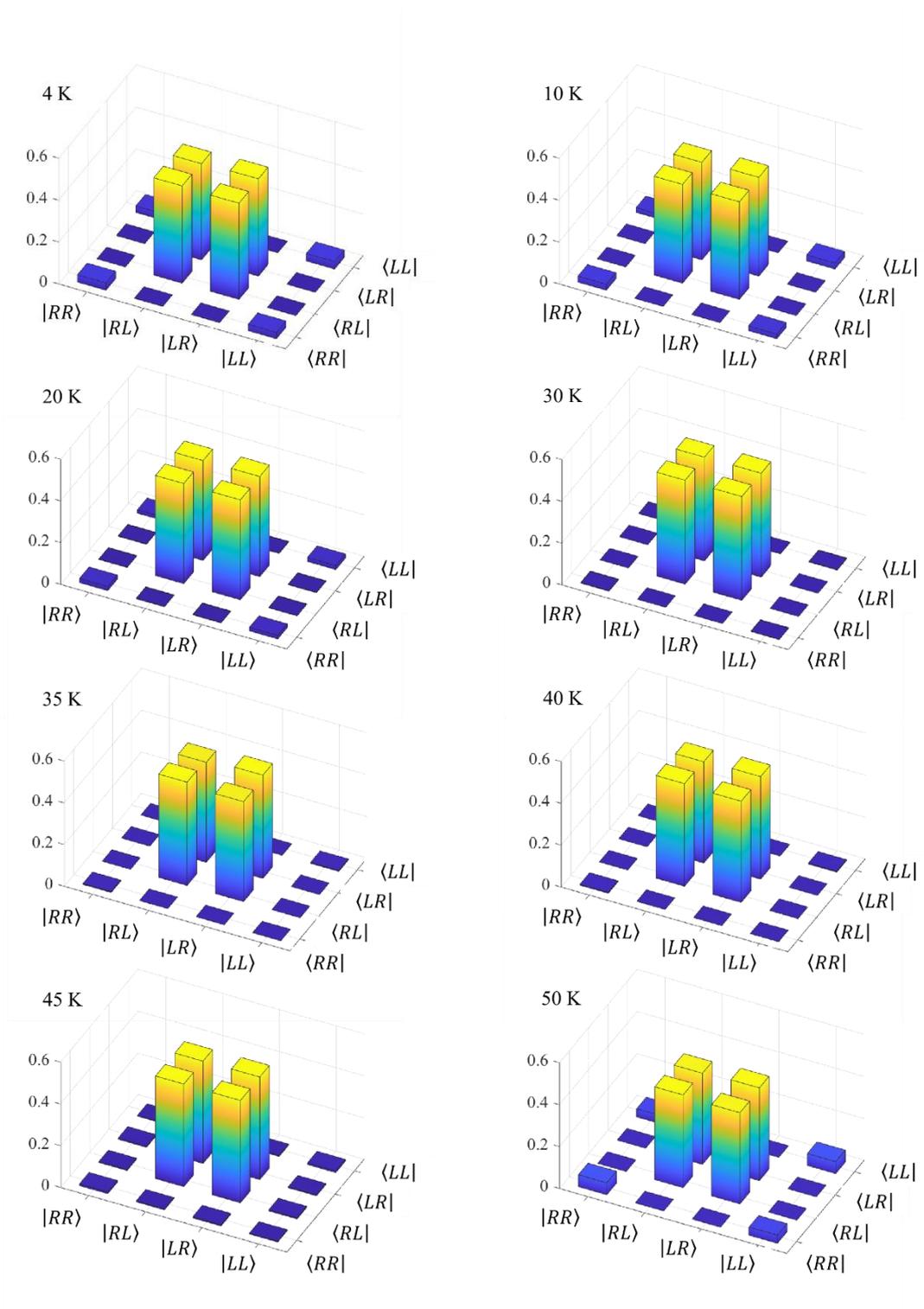


図 3-3-4 各温度における密度行列

4 K

$$\begin{pmatrix} 0.0271 & -0.0875 - 0.00550i & -0.00725 + 0.00578i & 0.0214 + 0.0102i \\ -0.00875 - 0.00550i & 0.465 & 0.461 - 0.0463i & -0.00725 - 0.00578i \\ -0.00725 - 0.00578i & 0.461 + 0.0463i & 0.465 & -0.00875 - 0.00550i \\ 0.0214 - 0.0102i & -0.00725 - 0.00578i & -0.00875 + 0.00550i & 0.0271 \end{pmatrix}$$

10 K

$$\begin{pmatrix} 0.0323 & -0.00761 - 0.0089i & -0.00539 + 0.00708i & 0.0257 + 0.00928i \\ -0.00761 - 0.0089i & 0.467 & 0.462 - 0.0520i & -0.00539 - 0.00708i \\ -0.00539 - 0.00708i & 0.462 + 0.0520i & 0.467 & -0.00761 - 0.0089i \\ 0.0257 - 0.00928 & -0.00539 - 0.00708i & -0.00761 + 0.0089i & 0.0323 \end{pmatrix}$$

20 K

$$\begin{pmatrix} 0.0175 & -0.00305 - 0.00265i & 0.00270 - 0.0144i & 0.0148 + 0.0149i \\ -0.00305 - 0.00265i & 0.482 & 0.480 - 0.0362i & -0.00270 - 0.0144i \\ 0.00270 + 0.0144i & 0.00100 + 0.00185i & 0.482 & -0.00305 - 0.0136i \\ 0.0148 - 0.0149i & 0.00270 + 0.0144i & -0.00305 + 0.00265i & 0.0175 \end{pmatrix}$$

30 K

$$\begin{pmatrix} 0.00237 & -0.00728 - 0.0102i & -0.00647 - 0.00985i & 0.000382 + 0.000245i \\ -0.00728 + 0.0102i & 0.497 & 0.495 - 0.0270i & -0.000647 - 0.00985i \\ -0.00647 + 0.00985i & 0.495 + 0.0270i & 0.497 & -0.00728 - 0.0102i \\ 0.000382 - 0.000245i & -0.00647 + 0.00985i & -0.00728 + 0.0102i & 0.00237 \end{pmatrix}$$

35 K

$$\begin{pmatrix} 0.0125 & -0.0112 - 0.0162i & -0.00282 - 0.0113i & 0.000471 - 0.00563i \\ -0.0112 + 0.0162i & 0.492 & 0.476 - 0.0391i & -0.00282 - 0.0113i \\ -0.00282 + 0.0113i & 0.476 + 0.0391i & 0.492 & -0.0112 - 0.0162i \\ 0.000471 + 0.00563i & -0.00282 + 0.0113i & -0.0112 + 0.0162i & 0.0125 \end{pmatrix}$$

40 K

$$\begin{pmatrix} 0.00618 & -0.0140 - 0.0157i & -0.0118 - 0.0130i & 0.0000655 - 0.00170i \\ -0.0140 + 0.0157i & 0.493 & 0.486 - 0.0546i & -0.0118 - 0.0131i \\ -0.0118 + 0.0130i & 0.486 + 0.0546 & 0.493 & -0.0140 - 0.0157i \\ 0.0000655 + 0.00170i & -0.0118 + 0.0130i & -0.0140 + 0.0157i & 0.00618 \end{pmatrix}$$

45 K

$$\begin{pmatrix} 0.00607 & 0.00122 + 0.00176i & 0.00128 + 0.00148i & 0.00343 - 0.00344i \\ 0.00122 - 0.00176i & 0.493 & 0.491 - 0.0329i & -0.00128 + 0.00148i \\ 0.00128 - 0.00148i & 0.491 + 0.0329i & 0.493 & 0.00122 + 0.00176i \\ 0.00343 + 0.00344i & 0.00128 - 0.00148i & 0.00122 - 0.00176i & 0.00607 \end{pmatrix}$$

50 K

$$\begin{pmatrix} 0.0646 & -0.00417 - 0.0222i & 0.00182 - 0.00544i & 0.0424 - 0.0279i \\ -0.00417 + 0.0222i & 0.435 & 0.417 - 0.0494i & 0.00183 - 0.00544i \\ 0.00182 + 0.00544i & 0.417 + 0.0494i & 0.435 & 0.00417 - 0.0222i \\ 0.0424 + 0.0279i & 0.00182 + 0.00544i & -0.00417 + 0.0222i & 0.0646 \end{pmatrix}$$

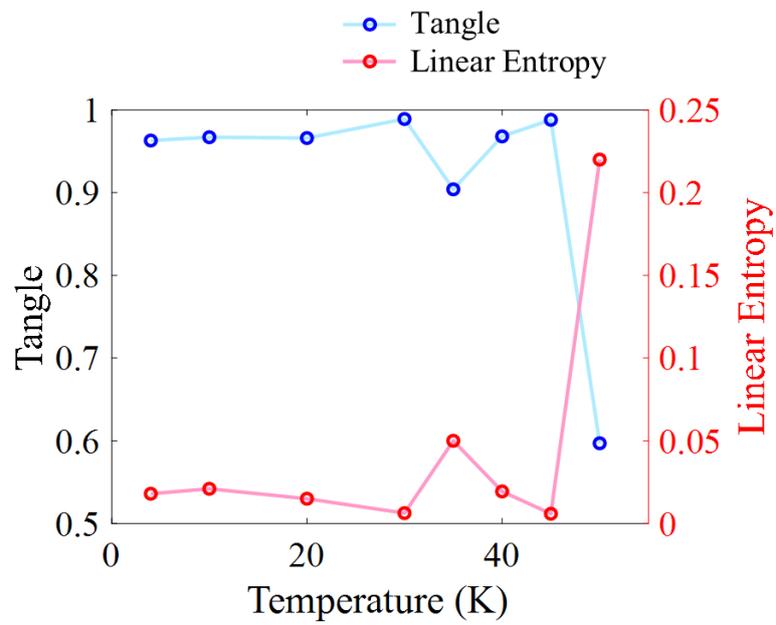


図 3-3-5 Tangle と Linear Entropy の温度特性

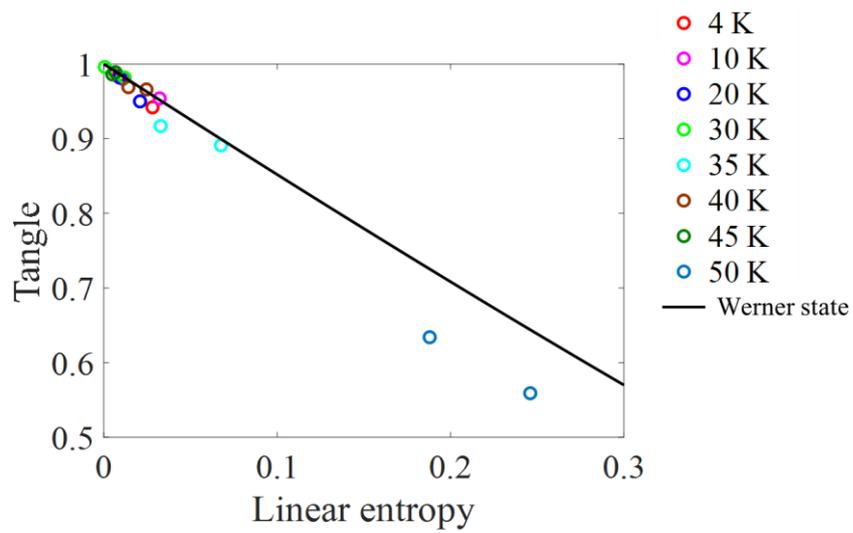


図 3-3-6 Tangle vs Linear Entropy

### 3.3.2 量子状態トモグラフィまとめ

本節では量子状態トモグラフィ計測を行い、CuCl 半導体単結晶中の励起子分子から生成される光子対の偏光量子もつれの評価を行った。まず、低温において高い偏光量子もつれを観測し、外乱の影響が少ない環境において光子対のコヒーレンスが保たれていることを確認した。さらに温度上昇に伴う偏光量子もつれの度合いの変化から、フォノン散乱の影響により光子対が偏光自由度において混合状態に近づき、偏光量子もつれが劣化していく様子を観測することに成功した。偏光量子もつれの劣化はスピン緩和時間の減少によるものであると推測されるが、その実証には偏光量子もつれの時間分解分光による測定が必要がある。このような光子対の偏光量子もつれの評価からのスピン緩和への新しいアプローチは光子に転写される励起子分子のスピン情報を直接読み取ることが可能であることから、吸収分光ではアプローチできない高いエネルギー準位のスピンドYNAMIKSの解明が期待できる。

半導体を用いた量子もつれ光子対源としての応用を考えると、室温における偏光量子もつれ光子対の生成には量子もつれに対するフォノン散乱による影響の評価は重要である。本研究で用いた CuCl 半導体結晶中の励起子分子から生成される光子対は偏光と周波数の双方の自由度において量子もつれ状態にあり、量子もつれ光子対源としての期待値は高いことから、CuCl 薄膜を用いた微小共振器構造からの高効率偏光量子もつれ光子対源に向けた研究も報告されている[3, 7]。これまで行われてきた吸収型の測定では円偏光の Pump 光と逆の円偏光を持つ Probe 光の間に時間差を与えて試料に入射し、透過光の強度変化を観測する。この手法は、より高い準位への吸収が存在する場合には有効であるが、励起子分子のようなより高い準位に励起できない物理系に対しては用いることが出来ない。さらに、吸収型の測定では、低温においては励起子分子の吸収が支配的な状況で測定が可能であるが、高温においては欠陥準位などによる吸収が増加するだけでなく、励起子分子の吸収エネルギーが高エネルギー側にシフトし、励起子のポラリトン吸収が増大する。このため、フォノン散乱の影響を強く受ける領域における励起子分子の吸収の時間応答の観測が困難になる可能性が高い。一方で、発光型の測定では、光子統計性を利用して対発光した光子のみを評価することが可能であることから、その他の吸収が増大しても励起子分子のスピン緩和の評価が可能である。本実験では、量子状態トモグラフィ計測により光子対の2光子の偏光量子もつれの定量的な評価に成功し、励起子分子のスピン緩和に対応していると予想される偏光量子もつれの評価を行うことで、量子分光計測手法による分光学的な優位性を確認することができた。

## 4章 まとめ・展望

本研究は量子光学計測手法の分光学的な応用を目指して CuCl 半導体単結晶から生成される光子対に対して周波数領域における 2 光子量子干渉と 2 光子スペクトル計測、偏光の自由度における量子状態トモグラフィの 3 種の量子光学計測を行った。

2 光子量子干渉分光では HOM 干渉と NOON 干渉を観測し、励起子分子から生成された光子対が周波数量子もつれ状態にあることを明らかにした。このことから、励起子分子から生成された光子対が周波数と偏光の双方の自由度において量子もつれ状態にある、ハイパーエンタングルド状態を実証した。

さらに、Extended Wiener-Khinchin の定理に基づいて干渉波形のフーリエ変換から光子対のエネルギー差・和スペクトルの推定を行い、2 光子量子干渉を用いた励起子分子のフーリエ変換分光としての初めての事例を報告した。これまで 2 光子吸収を用いて間接的に測定されていた励起子分子のコヒーレンスを直接測定することが可能となった。また、測定の際には散乱光を分光器を介さずに干渉計に入射することで、同時計数計測によりその他の背景光の影響を受けずに光子対のスペクトル情報のみを抽出することができることを実証した。

分光器を用いた 2 光子スペクトル計測では、光子対のスペクトル分布を観測することに成功し、2 次元的な分布の射影から光子対のエネルギー差・和スペクトルを推定した。2 光子スペクトル計測では分光器を介して光子検出を行うことから、検出器に入射する光子の波長帯域を制限でき、すべての波長の光子が検出器に入射される 2 光子量子干渉測定よりも検出器の飽和を生じにくい。この特性を生かして、より測定条件の厳しい高温におけるスペクトル分布の観測を行った。光子対のエネルギー和スペクトルと 1 光子のスペクトルの温度依存性の結果から、通常の発光スペクトル計測では評価が困難なエネルギー和スペクトルの温度変化が観測できることを実証した。2 光子量子干渉分光は光子対のコヒーレンス時間を直接観測でき、そのフーリエ変換から光子対のエネルギー差・和スペクトルが高分解能で得られる反面、光子対の間に交換対称性が求められる。一方で、2 光子スペクトル計測では光子対の 2 次元的なスペクトル分布を観測することができ、さらに光子対の間の交換対称性は求められない反面、高い分解能でスペクトルを取得するには長時間の測定が必要になる。したがって、本研究では 2 光子量子干渉分光と 2 光子スペクトル計測の二つのアプローチによる相補的な周波数分光計測の実証を行った。

偏光の自由度においては通常の偏光測定ではストークスパラメータによる 1 光子の偏光状態を記述するが、量子もつれ光子対の 1 光子の偏光状態は無偏光となり偏光評価が不可能である。そこで密度行列を 2 光子に拡張し、量子状態トモグラフィ計測による 16 通りの測定基底での同時計数計測の結果からその密度行列を再構成した。さらに、得られた密度行列から光子対の偏光量子もつれの度合いを評価した。温度上昇により、光子対は混合状態となり、それに影響される形で量子もつれの度合いが低下することを明らかにした。これは、

励起子分子のスピンの緩和の影響を定量的に評価するための手掛かりとなることが期待できる。

これらの結果から、量子光学計測によって励起子物性情報の抽出が可能であり、従来の発光型の測定では達成できなかった周波数領域、偏光自由度の評価が可能であることを実証した。これは量子光学計測が量子分光計測として有用であることを示唆している。

将来の展望に関して少し述べる。まず、周波数と偏光の双方の自由度において時間分解分光を行うことで励起子分子の緩和の時間的なダイナミクスを観測する必要がある。特に、偏光自由度における時間分解分光は今回の量子状態トモグラフィ計測の温度依存性の結果がスピン緩和時間の減少によるものであるかを確認するために必要である。周波数領域の時間分解分光は、2光子スペクトル計測と併用することで、エネルギー領域における光子対のスペクトル分布の時間変化を観測できる。2光子量子干渉の結果から、光子対のエネルギー差方向とエネルギー和方向で緩和時間が異なることから、スペクトル時間発展にも2次元的な広がり方向が現れることが考えられる。また、時間領域における2光子スペクトルである **Joint Temporal Intensity: JTI** の観測を行うことでより光子対の情報を引き出すことが可能である。例えば、周波数領域の2光子スペクトルと時間領域の2光子スペクトルがフーリエ変換の関係にあることを利用して、ランダムな位相の初期値から周波数、時間領域のスペクトルを再構成することで、数値的に光子対の位相を算出する手法が報告されている。これを用いることで、さらに位相自由度における2光子スペクトル分布を取得できるかもしれない[3, 8]。

最後に、2光子スペクトル分布に関して測定時間短縮のための工夫が必要である。本研究においては、分光器の透過波長を2次元的に掃引することによって2光子スペクトル分布を取得しているが、この方法では分光器の透過波長以外の光子はすべて損失となっている。通信波長帯域では、光ファイバ中での分散を利用して単一光子検出器に入射する時間を波長ごとに分離することで損失の少ない分光手法が知られているが、本研究で用いている近紫外領域では光ファイバの損失が無視できない。そこで、空間分解能を持つ単一光子検出器を用いる手法が提案されている。この手法では、本研究で行っているような分光器の出口のスリットで透過帯域を制限することなく、単一光子検出器で検出された位置と波長を対応づける手法であり、光子を無駄なく検出することが可能である。この手法では、2光子スペクトル分布上の各スペクトル位置における量子状態トモグラフィ測定なども可能になる。

## 謝辞

指導教員である清水亮介教授には、6年間に渡り実験指導や量子光学の座学の指導をしていただいただけでなく、進路や将来の相談にも乗っていただくことができました。実験が上手くいかない時も辛抱強く支えていただき、多くの助言をしていただきました。実験設備にも非常に恵まれた環境で研究活動に従事できたのも清水教授のおかげであると感じています。研究者としての文章の書き方や発表の仕方などに関しても熱心にご指導いただき、論理性のある文章の作成の奥深さを改めて学ぶことができました。

東京理科大学の宮島顕祐教授には試料の提供だけでなく試料作製にまで快く関わって頂きました。また、固体物性に関する考察に行き詰ったとき、対面、オンライン問わず相談に乗っていただき、CuCl 半導体単結晶についての多くの知識と経験に基づいたご意見をいただきました。

清水研究室卒業生の佐久間翔平氏には在学時だけでなく、卒業後も実験の相談に乗っていただくことが多くありました。測定や解析に用いたプログラムは佐久間氏の功績によるところが大きいと感じています。

居室を共にした清水研究室松林研究室の学生の皆様とは、時には研究や発表についての真剣な議論を交わし、時には歓談に付き合ってくださいました。

宮島研究室の江文悟氏、内堀裕太氏、橋本慶太氏には試料の提供に加え、CuCl の扱い方や特性についての相談多くの知識をご教授いただきました。

最後に、学位審査にご協力いただいた大淵泰司准教授、奥野剛史教授、鈴木淳准教授、美濃島薫教授、宮本洋子教授には学位論文の執筆に際しまして多くのご指導を賜りました。

お世話になったこれらの方々に、この場を借りて感謝を申し上げます。

## 参考文献

- [1. 1] A. Maruani, J. L. Oudar, E. Batifol, and D. S. Chemla, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1372-1375(1978).
- [1. 2] K. Edamatsu, G. Oohata, R. Shimizu, and T. Itoh, *Nature* **421**, 167-170 (2004).
- [1. 3] H. Jayakumar, A. Predojević, T. Kauten, T. Huber, S. G. Solomon, and G. Weihs, *Nat. Commun.* **5**, 4251 (2014).
- [1. 4] M. Ghali, K. Ohtani, Y. Ohno, and H. Ohno, *Nat. Commun.* **3**, 661 (2012).
- [1. 5] Y. Chen, M. Zopf, R. Keil, F. Ding, and O. G. Schmidt, *Nat. Commun.* **9**, 2994 (2018).
- [1. 6] E. Schöll, L. Schweickert, L. Hanschke, K. D. Zeuner, F. Sbresny, T. Lettner, R. Trivedi, M. Reindl, S. F. C. da Silva, R. Trotta, J. J. Finley, J. Vučković, K. Müller, A. Rastelli, V. Zwiller, and K. D. Jöns, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 233605 (2020).
- [1. 7] S. Shi, P. Kumar, and K. F. Lee, *Nat. Commun.* **8**, 1934 (2017).
- [1. 8] M. Renzai, J. Wrachtrup, and I. Gerhardt, *Optica* **6**, 34-40 (2019).
- [1. 9] S. M. Lee, H. Kim, M. Cha, and H. S. Moon, *Optics Express* **24**, 2941-2953 (2015).
- [1. 10] P. G. Evans, R. S. Bennink, W. P. Grice, and T. S. Humble, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 253601 (2010).
- [1. 11] M. Neugebauer, L. Fischer, A. Jäger, S. Czischek, S. Jochim, M. Weidemüller, and M. Gärtner, *Phys. Rev. A* **102**, 042604 (2020).
- [1. 12] Daniel F. V. James, Paul G. Kwiat, William J. Munro, and Andrew G. White, *Phys. Rev. A* **64**, 052312 (2001).
- [1. 13] M. J. M. Gomes B. Kipperlen, R. Levyj, B. Grun, and B. Hönerlage, *Phys. Stat. Sol. (b)* **159**, 101 (1990).
- [1. 14] M. Kuwata-Gonokami, R. Shimano, J. Iwamatsu, H. Akiyama, T. Kuga, and M. Matsuoka, *Phys. Stat. Sol. (b)* **159**, 347 (1990).
- [1. 15] H. Souma, T. Goto, T. Ohta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 697-705 (1970).
- [1. 16] M. Ojima, T. Kushida, Y. Tanaka, and S. Shionoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 1294-1304 (1978).
- [1. 17] M. J. M. Gomes. B, Kippelen. R, Levy. J, B. Grun, and B. Hönerage, **159**, *Phys. Stat. Sol.* 101-106 (1990).
- [1. 18] H.-S. Zhong, Y. Li, W. Li, L.-C. Peng, Z.-E. Su, Y. Hu, Y.-M. He, X. Ding, W. Zhang, H. Li, L. Zhang, Z. Wang, L. You, X.-L. Wang, X. Jiang, L. Li, Y.-A. Chen, N.-L. Liu, C.-Y. Lu, and J.-W. Pan, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 250505 (2018).
- [1. 19] A. Aspect, J. Dalibard, and G. Roger, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 25 (1982).
- [1. 20] Paul G. Kwiat, Edo Waks, Andrew G. White, Ian Appelbaum, and Philippe H. Eberhard,

- Phys. Rev. A **60**, R773-R776 (1999).
- [1. 21] J. D. Franson, Phys. Rev. Lett. **62**, 19 (1989).
- [1. 22] J.G. Rarity, P.R. Tapster, Phys. Rev. Lett **64**, 2495 (1990).
- [1. 23] S. M. Lee, H. Kim, M, Cha, and H. S. Moon, Optics Express **24**, 2941-2953 (2016).
- [1. 24] R.-B. Jin, K. Tazawa, N. Asamura, M. Yabuno, S. Miki, F. China, H. Terai, K. Minoshima, and R. Shimizu, APL Photonics **6**, 086104 (2021).
- [1. 25] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss, Nature **178**, 1447 (1956).
- [1. 26] C. K. Hong, Z. Y. Ou, and L. Mandel, Phys. Rev. Lett. **59**, 2044-2046 (1987).
- [1. 27] P. Walther, J.-W. Pan, M. Aspelmeyer, R. Ursin, S. Gasparoni, and A. Zeilinger, Nature **429**, 158-161 (2004).
- [1. 28] P. J. Shadbolt, M. R. Verde, A. Peruzzo, A. Politi, A. Laing, M. Lobino, J. C. F. Matthews, M. G. Thompson, and J. L. O'Brien, Nat. Photonics **6**, 45-49 (2012).
- [1. 29] Y. Mukai, R. Okamoto, and S. Takeuchi, Optics Express **30**, 22624-22636 (2022).
- [1. 30] J. Lavoie, T. Landes, A. Tamimi, B. J. Smith, A. H. Marcus, and M. G. Raymer, Adv. Quantum Technol. **3**, 1900114 (2020).
- [1. 31] R.-B. Jin, and R. Shimizu, Optica **5**, 93-98 (2018).
- [1. 32] N. Wiener, Acta Mathematica, **55**, 117 (1930).
- [1. 33] A. Khintchine, "Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse." Mathematische Annalen, **109**, 604 (1934).
- [1. 34] S. Ramelow, L. Ratschbacher, A. Fedrizzi, N. K. Langford, and A. Zeilinger, Phys. Rev. Lett. **103**, 253601 (2009).
- [1. 35] P. Walther, J.-W. Pan, M. Aspelmeyer, R. Ursin, S. Gasparoni, and A. Zeilinger, Nature **429**, 158-162 (2004).
- [1. 36] J. B. Altepeter, E. R. Jeffrey, and P. G. Kwiat, Molecular and Optical Physics **52**, 105-159 (2005).
- [1. 37] D. F. V. James, P. G. Kwiat, W. J. Munro, and A. G. White, Phys Rev. A **64**, 052312 (2001).
- [1. 38] A. F. Abouraddy, A, V, Sergienko, B. E. A. Saleh, and M. C. Teich, Optics Communications **201**, 93 (2002).
- [1. 39] D. Frohlich, E. Mohler, and Wiesner, Phys. Rev. Lett. **26**, 554 (1971).
- [1. 40] Y. Kato, C. I. Yu, and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 104 (1970).
- [1. 41] A. Mystyrowicz, J. B. Grun, R. Levy, A. Bivas, S. Nikitine Physics Letters **26**, 615 (1968).
- [1. 42] J. J. Hopfield, Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
- [1. 43] J. N. Plendl and L. C. Mansur, Appl. Opt. **11**, 1194-1199 (1972).
- [1. 44] R. C. Hanson, and K. Hellihwe11, Phys. Rev. B **9**, 2649-2654 (1974).
- [1. 45] K. Saito, M. Hasuo, T. Hatano, N. Nagasawa Solid State Commun **94**, 33 (1995).

- [1. 46] T. Itoh, T. Katohno, T. Kirihara, M. Ueta J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 854 (1984).
- [1. 47] T. Mita, K. Sotome, and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 496 (1980).
- [1. 48] T. Itoh, T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 1939-1948, (1978).
- [1. 49] N. Nagasawa, N. Nakata, Y. Doi, M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. **39**, 987 (1975).
- [1. 50] E. Hanamura Solid State Commun **12**, 951 (1973).
- [1. 51] M. Nakayama, T. Nishioka, S. Wakaiki, G. Oohata, K. Mizoguchi, D. Kim, and K. Edamatsu, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L234-L236 (2007).
- [2. 1] T. Yamashita, S. Miki, H. Terai, and Z. Wang, Optics Express **21**, 27177-27184 (2013).
- [2. 2] I. E. Zadeh, *et. al.*, ACS Photonics **7**, 1780-1787 (2020).
- [3. 1] Y. Yamamoto, G. Oohata, and K. Mizoguchi, Opt. Exp **24**, 6034-6040 (2016).
- [3. 2] Z. Y. Ou, E. C. Gage, B. E. Magill, and L. Mandel, Opt. Commun. **69**, 1 (1988).
- [3. 3] W. P. Grice and I. A. Walmsley, Phys. Rev. A **56**, 1627-1634 (1997).
- [3. 4] T. Itoh, S. Watanabe, and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 542-550 (1980).
- [3. 5] T. Yoshioka, K. Miyajima, M. Ashida, and T. Itoh, Phys. Stat. Sol. **6**, 296-299 (2009).
- [3. 6] H. Akiyama, T. Kuga, M. Matsuoka, M. Kuwata-Gonokami, Phys. Rev. B **42**, 5621-5625 (1990).
- [3. 7] H. R. Soleimani, S. Cronenberger, O. Crégut, J.-P. Likforman, M. Gallart, T. Ostatnicky, P. Gilliot, B. Hönerlage, Applied Surface Science **247**, 107-114 (2005).
- [3. 8] J.-P. W. MacLean, S. Schwarz, and K. J. Resch, Phys. Rev. A **100**, 033834 (2019).