



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Investigation of quantum coherence within modal strong coupling systems between localized surface plasmon resonance and Fabry-Pérot nanocavity modes
Author(s)	劉, 言恩
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第16990号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16990
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99834
Type	doctoral thesis
File Information	Yen-En_Liu_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (情報科学) 氏名 劉 言恩

審査担当者 主 査 教 授 橋本 守

副 査 教 授 岡嶋 孝治

副 査 教 授 平田 拓

副 査 名誉教授 三澤弘明 (北海道大学電子科学研究所)

副 査 名誉教授 笹木敬司 (北海道大学電子科学研究所)

学位論文題名

Investigation of quantum coherence within modal strong coupling systems between localized surface plasmon resonance and Fabry-Pérot nanocavity modes

(局在表面プラズモン共鳴とファブリ・ペローナノ共振器とのモード型強結合系における量子コヒーレンスの研究)

可視域に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金ナノ粒子 (Au-NP) を半導体である酸化チタン (TiO_2) 上に担持して光励起すると、Au-NP/ TiO_2 界面に生成したホットキャリアが TiO_2 の伝導帯へ注入されることが知られている。本現象は太陽光に豊富に含まれる可視光を利用できるため、光電変換および人工光合成への応用が期待されている。しかし、従来の単層の Au-NP を TiO_2 基板上に担持した構造 (AT 構造) による光捕集機能は十分ではなかった。このような状況を改善するために先行研究においては、 TiO_2 層の下層に Au 反射膜を配置してファブリ・ペロー (FP) ナノ共振器を構成させ、上層に Au-NP を配置した構造 (ATA 構造) によってナノ共振器と Au-NP の LSPR とがモード強結合を形成させた。これにより、光吸収の増強と吸収波長域の拡大、さらに水分解の量子収率の向上を実現した。しかし、本強結合系において量子効率の向上がどのようなメカニズムによるのかは未解明であった。著者は、ナノ加工技術を駆使して精緻な Au ナノディスク (Au-ND) をナノ共振器上に作製し、 TiO_2 へのホットエレクトロン注入のメカニズムをモデル計算との比較から検討した。さらに、位相緩和時間が Au-ND よりも短い金ナノトライアングル (Au-NT) を Au-ND アレイ中に導入した混合強結合系を作製し、入射光エネルギーの移動やホットキャリアの生成のメカニズムを実験的に検証した。

著者はまず、Au-ND 配列の粒子数密度 (PND) を系統的に変化させた ATA 構造を作製し、強結合に由来する上枝・下枝の分裂を明瞭に観測するとともに、PND に対する光学応答と Au-ND から TiO_2 への電子注入の見かけの量子収率 (AQE) の関係を詳細に調べた。その結果、従来の AT 構造では吸収が粒子数に応じて増大するのに対し、ATA 構造では吸収および近接場強度が一定の値を示す一方で、AQE は PND の増加に伴って (上枝・下枝ともに) 増大することを明らかにした。さらに、光電子顕微鏡 (PEEM) による近接場の空間分布計測から ATA には AT では観測されない近接場の空間パターンが存在することを明らかにし、本現象がナノ共振器を介して複数 LSPR が量子コヒーレンスを形成していることに起因することを示した。また、ナノ共振器を介した LSPR の相互作用を取り入れたモデル計算と比較することにより、PND 増加に伴う AQE 増大が LSPR の量子コヒーレンスによるものであることも検証した。すなわち、強結合条件下では、コヒーレンス領

域内で共有された励起エネルギーが、電子注入に寄与する高速減衰サイトへと選択的に収束するため、PND の増加によりそのような有効サイトを含む確率が増大し、結果として AQE が増大するという原理を、実験事実とモデルの両面から検証した点は、本論文の重要な成果である。

次に著者は、位相緩和特性の異なる Au-NT を導入することで、量子コヒーレンス下におけるエネルギー収束と反応中心形成の設計原理を実証した。すなわち、Au-ND より位相緩和時間が短い Au-NT を Au-ND アレイに導入した混成構造を作製し、Au-NT 混入率の変化が分裂エネルギーや線幅、ならびに AQE に与える影響を系統的に評価した。その結果、Au-NT の導入により分裂エネルギーの低下および上枝・下枝の線幅広がりが生じること、さらに AQE が Au-NT 混入率に対して上枝と下枝で非対称に変化することを明らかにした。加えて、時間分解 PEEM を用いた計測により混成構造の位相緩和時間を実験的に決定し、Au-NT 混入率の増加に伴う位相緩和時間の短縮、特に上枝励起で高混入率領域において顕著な短縮が生じることを示した。さらに近接場シミュレーションから、下枝励起では励起エネルギーが複数ナノ構造に非局在化して共有されつつ、Au-NT の鋭い tip 近傍にホットスポットが形成され得るのに対し、上枝励起では Au-NT のエッジ近傍に強い局在が偏り、ホットキャリア生成に有利な tip 集中とは異なる空間分布となることを示し、枝依存の AQE 挙動を説明した。以上より、位相緩和時間の長い Au-ND が入射光を捕集・保持するアンテナとして機能し、量子コヒーレンスを介して共有された光エネルギーが、位相緩和時間の短い Au-NT へと収束して反応中心 (特に tip) で効率よくホットキャリアを生成する、という機能分担型の設計原理を見いだしたことは、本論文のもう一つの中核的成果である。

これを要するに、著者は、Au-ND とナノ共振器との強結合において複数の LSPR 間に量子コヒーレンスが存在し、PND の増加にともなって AQE が増加する原理をモデル計算と合わせて検証するとともに、Au-ND よりも位相緩和時間が短い Au-NT を導入すると Au-ND が入射光を捕集するアンテナとなり、反応中心となる Au-NT に光エネルギーが集中し効率よくホットキャリアを生成することについて新知見を得たものであり、プラズモンを用いた人工光合成の高効率化に対して重要な設計指針の構築に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (情報科学) の学位を授与される資格あるものと認める。