

# 有機ナノ結晶からのアンチバンチング光の発生

増尾 貞弘<sup>\*\*\*</sup>・板谷 明<sup>\*</sup>

## Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Nanocrystal

Sadahiro MASUO<sup>\*\*\*</sup> and Akira ITAYA<sup>\*</sup>

We introduce that the emission from a single organic nanocrystal consisting of organic dye molecules exhibits photon antibunching. Generally, the photon antibunching is observed in the emission from so-called “single quantum systems” such as single fluorescent molecules, single quantum dots and so on. We found that even “multi-quantum systems” consisting of a number of chromophores also exhibit the photon antibunching, i.e., they can also be made to behave as a single-photon source by controlling the size. The present results indicate that molecular assemblies can also be considered as candidates for new single-photon sources.

**Key words:** single photon, photon antibunching, nanocrystals, photon correlation, single molecule

光アンチバンチングとはある時間に観測される光子数が1つのみとなる、すなわち光子が離散的に存在することであり、このアンチバンチング光を発生する物質は、「単一光子発生源」となる。究極の暗号通信である量子暗号通信などの次世代量子情報技術においては高効率な単一光子発生源が必要不可欠であることから、近年、非常に多くの単一光子発生源に関する研究が行われている。一般に単一光子発生源として働くものは、単一蛍光性分子<sup>1)</sup>や量子ドット<sup>2)</sup>、原子<sup>3)</sup>、イオン<sup>4)</sup>などいわゆる「単一量子システム」である。複数の発光体から構成される「マルチクロモファー系」の場合、光励起により同時に複数の発光体が励起され、それらが発光するために光アンチバンチングを示さない。われわれは、明確なナノメートルサイズの空間構造を有する dendritic 骨格に複数の発光体 (2~32 個) を置換した dendritic 分子を測定することにより、発光体数および発光体間距離と光アンチバンチング挙動の相関について詳細な検討を行った<sup>5,6)</sup>。その結果、その発光体間距離が数 nm 程度であれば、励起された発光体数に依存せず、発光の光アンチバンチングが観測されることを見いだした。これは、励起された発光体間で励起子-励起子消滅が効率的に起こり、結果として最後に残った1つの励起子が発光するためである<sup>5)</sup>。この知見は、励起子-励起子消

滅が起これば、複数の発光体から構成される分子集合体であっても光アンチバンチングが観測されることを示唆している。また、分子集合体中では励起子が集合体内を移動する励起子移動も効率的に起こるため、移動により接近した励起子同士が消滅する過程も可能となり、数 nm よりもさらに大きい集合体であっても光アンチバンチングが観測できると考えられる。この考えに基づき、蛍光性分子から作製したナノ結晶<sup>7)</sup>・ナノ粒子や発光性の共役ポリマーを対象に研究を行ったところ、分子集合体であってもサイズを制御すれば光アンチバンチングが観測できることを世界に先駆けて見いだしている。ここでは、蛍光性分子からなる単一ナノ結晶の光アンチバンチング挙動について紹介する。

### 1. ナノ結晶作製

蛍光性分子として図1(a)に示すペリレンビスイミド誘導体を用い、再沈法<sup>8)</sup>によりナノ結晶を作製した。作製したナノ結晶の FE-SEM 像を図1(b)に、また SEM 像より見積もったサイズ分布を図1(c)に示す。ナノ結晶のサイズは約 35~70 nm 程度に分布していることがわかる。また、X 線回折測定により、これらは結晶構造を有することがわかっている。図1(d)には作製したナノ結晶水分散液の吸収・発光スペクトルを示す。クロロホルム中の分子分散の場合と比べ、長波長にシフトした結晶独特のスペ

\* 京都工芸繊維大学工学部 (〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町) E-mail: masuo@kit.ac.jp

\*\* 科学技術振興機構 さきがけ (〒332-0012 川口市本町 4-1-8)

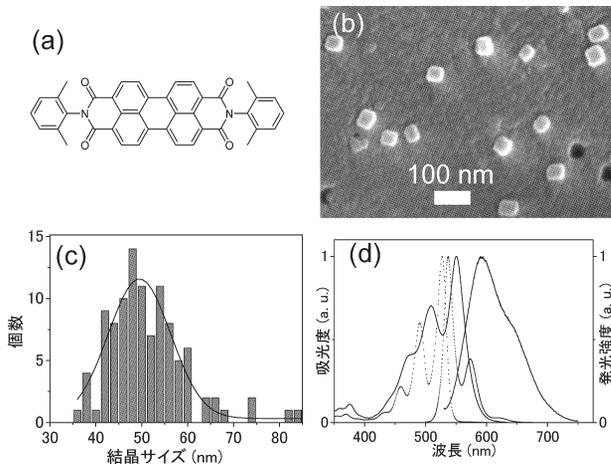


図1 (a) ペリレンビスイミド誘導体の構造式, (b) 再沈法により作製したナノ結晶のFE-SEM像. (c) 作製した単一ナノ結晶のサイズ分布. サイズは結晶の長軸の長さから見積もった. (d) 作製したナノ結晶水分散液(実線)およびクロロホルム溶液中におけるペリレンビスイミド誘導体(点線)の吸収・発光スペクトル.

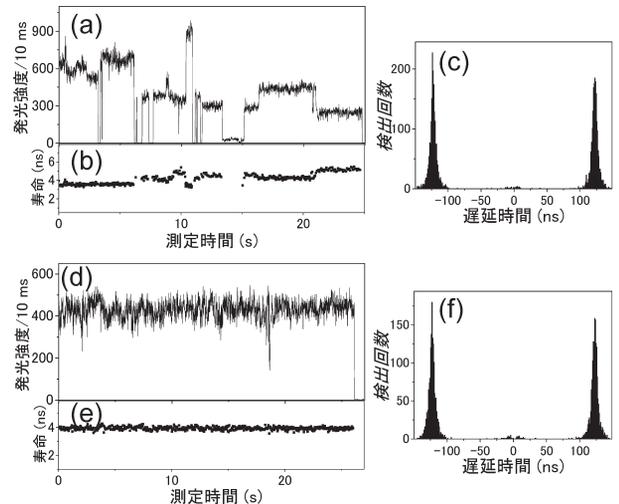


図3 2つの異なる単一ナノ結晶から測定した発光挙動. (a), (d) 発光強度の時間変化. (b), (e) 発光寿命の時間変化(発光寿命は2000光子ごとに発光減衰曲線を作成し, 一次の指数関数で解析することにより求めた). (c), (f) 発光光子間の相関時間のヒストグラム(コインシデンス測定の結果).

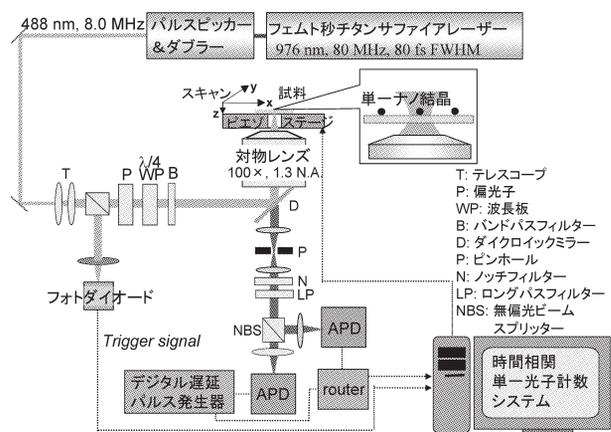


図2 測定装置の概略図.

クトルが観測されており, 発光の量子収率(発光した光子数/吸収した光子数)は約5%であった. 単一ナノ結晶の光アンチバンチング挙動の観測には, ナノ結晶をガラス基板上, またはポリマーコート基板上に単一レベルで分散固定化したものを試料として用い, 室温・窒素雰囲気下で測定を行った.

## 2. 測定装置

測定には, 図2に示すフェムト秒パルスレーザー励起のステージ走査型共焦点顕微鏡を用いた. 単一ナノ結晶からの発光は520 nm以上の光をフィルターにより選択し, 無偏光ビームスプリッターで均等に分割した後, それぞれを単一光子計数アバランシフォトダイオード(APD)で検出することにより発光光子間の相関時間を求め(コインシデンス測定)<sup>9)</sup>, アンチバンチング挙動を評価した. また,

本実験では, 励起光をトリガーとした時間相関単一光子計数法による発光寿命測定とコインシデンス測定を組み合わせさせた装置を用いることにより, 単一ナノ結晶の光アンチバンチング挙動と同時に, 発光強度および発光寿命の時間変化を測定し, その発光挙動を詳細に検討した.

## 3. 単一ナノ結晶の光アンチバンチング挙動

図3に, 単一ナノ結晶の代表的な測定結果を2例示す. 図3(a), (d)は単一ナノ結晶からの発光強度の時間変化, (b), (e)は発光寿命の時間変化, そして(c), (f)がコインシデンス測定の結果である. 先にコインシデンス測定の結果について述べる. 本実験では, 8 MHzのレーザー繰り返し周波数を用いているため, (c), (f)において光子の存在確率は125 ns(±発光寿命)ごととなっており, 遅延時間0 nsにおける検出が同時に複数の光子が発せられたことを意味する. どちらの場合も遅延時間0 nsに光子がほとんど検出されていないことから, これらの単一ナノ結晶は光アンチバンチングを示す, すなわち単一光子発生源として振る舞うことを示唆している. 図4には約200個の単一ナノ結晶におけるコインシデンス測定の結果から $N_c/N_L$ 比を求め作成したヒストグラムを示す. この $N_c/N_L$ 比は遅延時間0 nsにおける検出回数( $N_c$ )に対するその他の時間における検出回数の平均値( $N_L$ )の比であり, 背景光の影響がない理想的な場合, 常に1つの光子が発せられておればこの比の値は0となり, 2光子, 3光子, 4光子となるにつれ, 0.5, 0.67, 0.75となる. 図4において, ほとんどの単一ナノ結晶が0.2以下の $N_c/N_L$ 比を示していることから, 作製したサイズ領域(約30~70 nm)

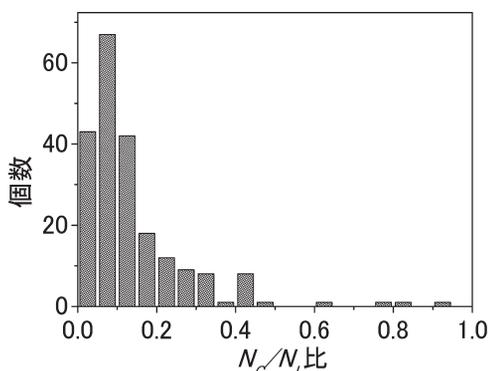


図4 単一ナノ結晶のコインシデンス測定から求めた  $N_c/N_l$  比のヒストグラム (約 200 個の単一ナノ結晶の測定結果から作成)。

の単一ナノ結晶のほとんどは単一光子発生源として働くことを意味している。本実験では、1発の励起パルスにより複数の励起子が単一ナノ結晶中に生成する励起光強度を用いているにもかかわらず、発光の光アンチバンチングが観測された。この結果は、このサイズ領域のナノ結晶中では、生成した励起子はその効率のよい移動と励起子-励起子消滅により効率よく消光され、最後に残った1つの励起子がエネルギー的に安定な発光サイトに移動し、そこから発光するためと考えられる。また、結晶などの分子集合体中においては、結晶構造の欠陥や微量な不純物が励起子のトラップサイトとして働き消光することが知られている<sup>10)</sup>。ナノ結晶中においてもこのようなトラップサイトによる消光も起こっているものと考えられる。このように生成した励起子の消光が起こるため、ナノ結晶の発光量子収率は低く見積もられるが、単一ナノ結晶の最大発光強度において、励起パルス数に対する発光光子数を装置の検出効率を5%として見積もると、平均で約0.6程度となった。このような光アンチバンチング挙動はマイクロメートル以上のサイズの結晶では観測されないことから、結晶サイズをナノメートルスケールに制御することによりはじめて観測できる現象であると考えられる。

単一ナノ結晶が光アンチバンチングを示すことはわかったが、その発光挙動はナノ結晶ごとに違いがみられ、次の2つに分類された。1つは、図3(a)(b)に示すように発光強度・寿命、またはそのどちらかが時間とともに変化するものであり、このような挙動を示すナノ結晶は全体の約70%を占めた。もう1つは、(d)(e)に示すような一定の発光強度・寿命を示すものである。前者の発光強度・発光寿命の時間的な変化は、ナノ結晶において単一光子を発する発光サイトが時間とともに変化することに起因すると考

えられる。つまり、ナノ結晶中は均一な状態ではなく、分子配置に依存していくつかのエネルギー状態の異なる発光サイトが存在していると考えられる。ある時間にはある1つの発光サイトから発光しているが、時間とともに何らかの理由により他の1つの発光サイトが発光ようになるため、このような発光強度・寿命の時間変化が観測されると考えられる。これは、単一ナノ結晶からの発光の偏光測定を行ったところ、発光強度・寿命の変化に付随して発光の偏光度の変化が観測されたことから示唆され、マルチクロモファー系に特有の発光挙動である。一方、後者の一定の発光強度・寿命を示す単一ナノ結晶中では、常にある1つの発光サイトが発光していると考えられ、偏光実験においても偏光度の変化は観測されなかった。今後はこのような発光挙動の制御も重要な課題であると考えている。

本報告では、発光性分子から作製された単一ナノ結晶のアンチバンチング光発生について紹介した。この結果は、分子集合体であってもサイズを制御することにより単一光子発生源として振る舞うことを初めて実験的に見いだしたものである。有機分子を用いた場合、光耐久性、発光波長の制御など単一光子発生源として用いるにあたっては多くの課題がある。しかしながら、多種多様な有機分子の性質とその集合構造の制御を巧みに組み合わせることにより、室温で高効率に働く単一光子発生源の創製が期待される。

ここで紹介した研究は、東北大学多元物質科学研究所の中西八郎教授、及川英俊教授、笠井均准教授、増原陽人助教との共同研究の成果であり、JST さきがけ研究、文部科学省科学研究費特定領域研究「超階層制御」および若手研究Bの支援を受けて行った。ここに感謝の意を表す。

## 文 献

- 1) B. Lounis *et al.*: Nature, **407** (2000) 491-493.
- 2) S. Kako *et al.*: Nat. Mater., **5** (2006) 887-892.
- 3) A. Kuhn *et al.*: Phys. Rev. Lett., **89** (2002) 0679011-0679014.
- 4) M. Keller *et al.*: Nature, **431** (2004) 1075-1078.
- 5) S. Masuo *et al.*: J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 16686-16696.
- 6) P. Tinnefeld *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **124** (2002) 14310-14311.
- 7) S. Masuo *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) L268-L270.
- 8) H. Kasai *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992) L1132-L1134.
- 9) R. Hanbury-Brown *et al.*: Nature, **177** (1956) 27-29.
- 10) M. Pope *et al.*: *Electronic Process in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 1999).

(2008年3月8日受理)