

氏名	中込 亮
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工博甲第468号
学位授与年月日	令和2年9月28日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	機能材料システム工学専攻
学位論文題目	フォトクロミックジアリールエテン結晶における 近接場光異性化に基づくナノ光機能の研究
論文審査委員	主査 教授 堀 裕和 准教授 石川 陽 准教授 酒井 優 准教授 居島 薫 助教 内山 和治 山梨大学元教授 小林 潔

学位論文内容の要旨

光と波長以下の物質の相互作用で生まれる光近接場を扱う近接場光学は、光の回折限界を越えた顕微計測や微細加工など多くの重要な成果を生み発展を遂げてきた。近接場光学はスケールの限界打破に留まらず、電子系間の近接場光相互作用によるメゾスコピック領域での階層的かつ共鳴的な励起移動に基づく革新的新規機能をもたらす可能性を持つ。本研究では、近接場光機能素子の入出力インターフェースや記憶素子となり、単体でも量子的相関を保った複雑構造によって機能を発現し得ると期待できるジアリールエテン結晶の近接場光異性化に注目した。

第1章では、光近接場とフォトクロミックジアリールエテンの基本的特徴を説明した後、光機能素子の研究状況を示した。ジアリールエテン分子は、光によって異性化し光学特性が変化するというフォトクロミズムを示す分子である。ジアリールエテン分子は環化反応によって光異性化するため、結晶状態においてもフォトクロミズムを示す。本研究において光近接場は、局所性という特徴のみならず、高い空間周波数すなわち高い運動量を与え、結晶中のジアリールエテン分子の集団的異性化に寄与する。

続いて、光機能素子の最新の研究状況について概説した。光の極限性能を利用した革新的な機能デバイスの創成を目指す研究は国内外で活発に行われており、光を用いた意思決定の研究は特

に注目を集めている。単一光子を用いた意思決定の研究では、偏光ビームスプリッターによる光子の確率的な透過および反射と、その選択と結果の履歴を保存する偏光板から成る系において、意思決定問題のひとつであるバンディット問題を解決できることが実験的に実証された。

上記を受け、ジアリールエテン結晶の近接場光異性化による機能発現について記した。ジアリールエテン結晶を近接場光励起によって局所的に光異性化させることで、異方的な分子変形により結晶内に歪みが生じる。その歪みが周囲への光異性化の広がりを異方的に抑制することで、光異性化の進行に分岐が現れる。このようにして近接場光励起による光異性化は、ナノメートルスケールで枝分かれした透明経路の形成につながる。この光異性化経路は、経路分岐と選択の履歴を結晶内の歪みとして保存する構造と対をなして形成されることが考えられ、単一光子の意思決定における偏光ビームスプリッターを多段にした、より高次の意思決定が可能であると期待できる。このナノ光異性化経路形成の実証課題は、1) ナノ光異性化によって生じる光異性化抑制効果と、2) 経路分岐による多価性である。

第2章では、結晶内の歪みによる光異性化抑制効果の原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた実証について記した。AFM 探針先端における局所増強場を光源としてジアリールエテン結晶の表面に近接場光異性化を起し、光異性化に伴う結晶の局所変形を AFM にて表面形状変化としてその場観察する実験を行った。着色した薄膜単結晶の表面に可視波長の近接場光を作用させ、直径 30nm 程度、半値全幅にして 15nm の光異性化を AFM 計測により確認した。これは、報告されているフォトクロミック分子材料の光異性化としては最小である。近接場光の高い運動量により引き起こされるフォトクロミック分子の集団的な光異性化が結晶の歪み形成とバランスを取り局所性を与えている。さらにフォトクロミック結晶の光記憶の高集積性の実証として、約 50nm ピッチで、近接場光励起をアレイ状に行うことにより、UY (山梨大学の英語表記の頭文字) を波長未満の領域に書き込むことに成功した。この UY の描画の微細構造や、近接場光による追加の光異性化による表面変化を通して、ナノ光異性化の履歴応答機能を示した。この動的性質は、ナノ光異性化経路の形成を特徴付けるだけでなく、結晶の表面テラス構造や内部の欠陥構造という環境系との応答を含む異性化発展を与える。

第3章では、試料表面の一点からの近接場光励起を起点とするナノ光異性化が分岐を含み連鎖することにもとづく経路形成を、試料裏面における経路終端からの近接場光計測により実験的に検証した研究について記した。この計測のために立ち上げを行った上下ダブルプローブ近接場光学顕微鏡について、走査型プローブ顕微鏡本体、制御回路、光照射系、および受光系に分けて説明した。また、近接場光励起のためのプローブ作成方法、近接場光計測のための光ファイバープローブ作成方法について記した。計測時の両プローブ先端の位置合わせには、プローブ間の静電容量計測を用い、先端間距離を約 1.8 μ m 未満まで短くすることに成功している。これにより層

状光機能構造の同一領域の表裏間の入出力相関を計測することが可能になった。試料に微弱な伝搬光を照射し、金属プローブを試料表面に近接させ局所電場増強による近接場光励起を加えた際の近接場光像を1回、その計測を時間的にはさむように伝搬光のみによる異性化が試料裏面に生む近接場光像を2回、これら全てを試料表面の同一箇所において計測した。伝搬光による励起のみの場合、波長程度スケールの近接場光の強度変化が計測され、2回の計測パターンは高い相関係数を示した。一方、近接場光励起を加えた場合には、波長より小さい100nm程度の構造が主に見られ、伝搬光励起の場合とは異なるパターンが観測された。この結果は、近接場光によるナノ光異性化は100nm以上には広がらず、離散性を保って進行する傾向を持つこと、さらに、一点からの励起を起点として分岐を多段に形成し、二次元的な微細パターンを形成していることを示している。

第4章では、実験結果を総括し、ナノ光機能への展開について記した。フォトクロミックジアリールエテン結晶における近接場光異性化の重要な特質として、結晶の局所的な歪みにより光異性化の広がりを抑制されること、局所的に異性化した箇所が新たな近接場光源となって異方的ナノ光異性化の連鎖を生み分岐を伴うナノ光異性化経路を形成することを、近接場光学顕微鏡法により実験的に検証した。単結晶中のナノ光異性化と機械的歪み形成の連鎖現象は、高度に相関を有する複雑な光電場構造を与え、現実社会の諸問題と適切に関係付けることで、高い意思決定能力を持ちうるものが、他の光意思決定デバイスの例や数学的考察から示唆されており、本研究の見解を生かして超高集積意思決定デバイスへと発展させる研究を今後の展望として記した。

論文審査結果の要旨

本論文は、光と物質の相互作用にもとづくナノ光機能素子の実現というテーマのもとに、フォトクロミックジアリールエテン結晶における近接場光異性化現象について、結晶の機械的歪みによる光異性化の抑制、および、離散的ナノ光異性化の連鎖による分岐を伴ったナノ透明経路の形成を、近接場光学顕微鏡法により実験的に検証し、それらの結果をまとめたものである。

第1章では、電子系と光の近接場光相互作用を介した励起輸送の基礎概念を導入し、この励起輸送のもたらす波長以下の光構造と電子構造が、非自明性を有する複雑性を持ち、かつ、部分と全体は高度な相関を持つことを概説している。この構造の機能発現はアメーバコンピューティングとの対比で説明され、基礎となる多数の電子系における励起輸送はアメーバ内の無数の核の時空間ダイナミクスと対応し、複雑な問題の解決との適切な関係付により高度な意思決定への応用が期待される。本研究では、近接場光相互作用を介した

確率的な励起輸送と、記憶機能を併せ持つ、フォトクロミックジアリールエテン結晶のナノ光異性化に注目した。

ナノ光異性化現象は、近接場光異性化の連鎖と結晶の機械的歪み形成の重ね合わせにより分岐を持つナノ透明経路構造を生むと考えられ、光による意思決定の基本構造である光の確率的分岐構造を多段に有すると見なせるばかりでなく、レーザーカオスに代表される高度な相関を持つ光の時系列を二次元的に与えるものとしても重要な機能構造となる。

原子間力顕微鏡法を用いたナノ光異性化の計測により、ナノ光異性化の最小単位は、近接場光サイズと同程度の約 30nm であることを示した。フォトクロミック材料の光異性化としては世界最小記録であり、結晶の近接場光異性化に注目した今後の材料設計に指針を与えている。また、ナノ光異性化をパターン状に加えることにより、結晶表面に光の波長以下の領域でアルファベットを記すことに成功し、高集積性を実証したことが報告されている。消去過程における動的履歴構造の観察結果には、機能応用ならびに学術的にも重要な要素が含まれている。

上下ダブルプローブ近接場光学顕微鏡によるナノ光異性化経路の入出力相関の計測では、一点からの近接場光励起により、光の波長以下の二次元パターンが形成されることを示し、フォトクロミック結晶における近接場光異性化が、波長以下の離散的構造を保って連鎖的に進行し、かつ、結晶に生まれる歪みの異方性から異性化経路に分岐が生まれ、自発的に2次元状に展開することを実験的に結論づけている。本研究で構築された上下ダブルプローブ近接場光学顕微鏡は、世界に類を見ない、層状ナノ光機能デバイスの表裏入出力相関を計測可能な顕微鏡であり、関連してプローブ間位置制御について新規手法が提案され実証されており、高い価値を持つ技術を実現したと言える。

2つの実験系における研究成果から、フォトクロミックジアリールエテン結晶内に、光の波長よりも小さなスケールのナノ光異性化の連鎖が発生し、分岐を伴うナノ光異性化経路が形成されていることを実験的に実証しており、光による意思決定の高度化を可能とするナノ光機能の実現に寄与する基礎的知見を与えたと判断できる。

本論文の成果は、2通の英文論文として専門誌への掲載がなされ極めて水準が高く、また新しい光機能の領域を切り開くものとして大いに注目されている。

以上より本論文は、社会の諸問題を物理過程により解決する新機能構造の基礎となる重要な成果であり、これらの知見が今後の光意思決定デバイスの開発へと発展することが大いに期待できる。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として適格であり、審査委員全員一致して合格と判断した。