

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

山梨大学大学院
医学工学総合教育部
博士課程学位論文

2020年9月

中込 亮

論文内容の要旨

光と物質の相互作用によって生じる物質に局在した光の場を扱う近接場光学は、これまでの光学において課題とされていた回折限界を打破し、近接場光学顕微鏡の開発をはじめ、光記憶、分光、光加工の分野で様々な発展をもたらした。近接場光学の恩恵はスケールによるものだけに留まらず、近接場光相互作用を介したメゾスコピックな領域で起こる非局所光学応答は量子相関と同様な系全体に対しての相関を持つことから、光機能の質的向上をもたらす。

これまで本研究室では、近接場光相互作用を基としたデバイスの創成に向け希薄磁性半導体量子井戸に注目してきた。半導体量子井戸内の励起子は、量子井戸内の安定サイト間の移動と井戸間の移動を組み合わせた複雑な移動を示す。この複雑な励起移動過程を用いた新奇機能の実現を目指してきた。新奇機能のモデルは、アメーバの生体系の複雑さを利用して解探索を行なうアメーバコンピューティングである。アメーバが栄養吸収のために足を伸ばす素過程は、アメーバ全体の周期的な収縮と弛緩であり、時間的・空間的に相関を持つ。さらにアメーバは光を嫌う性質を持ち、栄養吸収する際はなるべく光が当たらないように足を伸ばす。アメーバコンピューティングでは、これらの性質を利用して巡回セールスマン問題を解くことに成功している。このように、複雑な問題をアメーバのような複雑な物理系に関連付けることで解く構造を自然知能と呼ぶ。近接場光相互作用を介した複雑かつ相関を有する励起移動過程は、自然知能をもたらす物理系と期待できる。

本研究では、近接場光相互作用を基とした現象として、ジアリールエテン結晶の近接場光励起による光異性化（近接場光異性化）に注目している。ジアリールエテンは、光によって異性化し、光学特性が変化するフォトクロミズムを示す分子である。同分子は環化反応によって光異性化するため、従来のフォトクロミック材料とは異なり、光異性化に伴う分子サイズの変化が小さく、結晶状態においてもフォトクロミズムを示す。また、半導体量子井戸と比べ容易に作製でき、かつ、熱的に安定で極低温環境が不要な励起輸送系であり、さらに光異性化による記憶構造も有する。このジアリールエテン分子の結晶における近接場光異性化について、以下のような物理過程が予想された。光異性化による異方的な分子変形から結晶内に歪みが生じ、その歪みが周囲への光異性化を抑制することで、光異性化可能な部分に分岐ができ、近接場光励起による光異性化の進行は経路分岐を伴う。形成された異性化経路上を光ファイバプローブの先端を起点とする近接場相互作用の連鎖によって光近接場が伝達され、その光近接場により新たなナノ光異性化が起こる。このように形成されたナノ光異性化経路は多数の分岐を含んだトーナメント構造を持ち、入力された光近接場は近接場光相互作用を介して経路内を伝達する。経路内の近接場光相互作用を介した近接場光伝達は空間的に量子相関を有する。

単一光子と PBS を用いたバンディット問題についての意思決定が報告されている。ナノ光異性化経路の一つの分岐は PBS に対応し、経路全体は PBS を多段にしたより高次の意思決定を可能にすると期待できる。

ナノ光異性化経路の結晶裏面に現れる終端で計測される光近接場は量子相関を有する。同じく相関を有する時系列情報としてレーザーカオスが挙げられる。レーザーカオスが、初期設定で決まる相関を有した光強度の複雑かつ相関を持った 1 次元時系列情報を与えるのに対して、ナノ光異性化経路は結晶裏面に到達する光近接場の二次元の複雑かつ相関を有する時系列情報を生む点は重要な特性である。

このような機能の実現が期待されるナノ光異性化経路の形成を実証するためには、ナノ光異性化による周囲への光異性化の抑制効果と、経路分岐による多価性を実験的に調べる必要がある。本論文では、まず結晶内の歪みによる光異性化抑制効果を実証するため、ジアリールエテン結晶表面の近接場光異性化を、AFM を用いて表面形状変化として捉える実験を行なった。光異性化による結晶表面の形状変化を捉えやすくするため、エタン部にペルフルオロシクロヘキサン環と呼ばれる 6 員環構造を有する、特殊なジアリールエテンを試料として用いた。AFM 計測によって、結晶表面で直径 30 nm の凹みが観測できた。通常、光近接場は物質内で散乱されるため光異性化は広がっていくが、局所的な歪みが周囲への光異性化を抑制することで、光異性化がナノスケールに保たれたと考えられる。さらにナノ光異性化によるアルファベット文字の描画実験により、波長以下のスケールにおけるパターン状の光異性化が可能であること、さらに、その消去過程から履歴記憶機能を示した。

次に、経路分岐による多価性を実証するため、試料に対して上面から近接場光励起を行い、下面から光ファイバプローブによって近接場光計測することが可能な上下ダブルプローブ走査型近接場光学顕微鏡を開発し、下面にできる近接場光分布を計測した。上下プローブの相対位置は、導電性を持たせたプローブ間の静電容量を精度よく計測することで約 1.8 μm 四方以内におさめた。遠方場光励起の場合は光波長程度の模様が観測され、近接場光励起の場合は 100-200 nm の細かい分布のみが観測された。マクロスケールの結晶厚を経た光近接場に、励起源の光近接場スケールを保った複雑な分布が観測された事実は、結晶内での光異性化経路形成に分岐過程があることに実証を与えた。

これらの結果から、ナノ光異性化経路形成を実証した。これは高次の意思決定をナノ光構造で実現することにつながる。

Nano-optical functionality based on
optical near-field induced photoisomerization in
photochromic diarylethene crystals

A Dissertation

Presented to University of Yamanashi
in Candidacy for the Degree of Doctor of Engineering

Recommended for Acceptance
by Interdisciplinary Graduate School
of Medicine and Engineering

September 2020

Ryo Nakagomi

Summary of dissertation

Near-field optics deals with the optical field localized in a material caused by light and matter interaction. It has improved optical memory, spectroscopy, and optical processing beyond the diffraction limit. Multi-scale and correlated optical near-field interactions in mesoscopic regimes lead to a qualitative revolution of optical functions.

We have studied the complex carrier transfer via optical near-field interaction in diluted magnetic semiconductor quantum wells to realize novel functions by controlling the transfers in and between quantum wells by external electromagnetic fields.

The novel function model by correlated complex manner deduced by the hierarchical interactions is amoeba computing in which the complexity of amoebic biological systems is applied for solution search. The amoeba's stretching of legs for getting food by periodic contraction and relaxation gives complex oscillatory dynamics correlated in space and time. Furthermore, an amoeba stretches its legs as far away from the light as possible. Amoeba computing applies these properties to solve the computationally difficult problem, such as traveling-salesman-problem. Such an application of physical systems is called natural-intelligence. Complex and correlated excitation-transfer via optical near-field interactions is promising for natural intelligence.

In this study, we focus on optical near-field induced photoisomerization in a diarylethene crystal. A photochromic diarylethene molecule changes the molecular structure and the optical property by light irradiation. The photoisomerization is a photoinduced cyclization reaction, and the change in molecular size is smaller than conventional photochromic materials so that it could occur even in the crystalline state. Compared to semiconductors, the diarylethene-molecule system is easily fabricated and works as a dynamic memory structure at room temperature.

The expected physical processes of optical near-field induced photoisomerization in the diarylethene crystal are as follows. Local photoisomerization on the surface of the diarylethene crystal by near-field optical excitation generates local strains in the crystal caused by the anisotropic molecular deformation. The strain suppresses photoisomerization to the surroundings, resulting in the branching of possible photoisomerization directions in the crystal. The progress of photoisomerization with path branching leads to forming a nanometer-scale photoisomerization path in the crystal. The nanometer-scale photoisomerized path structure, in which the input optical near-field generates coherently correlated optical field in the path-system via optical near-field interactions, has a multi-branching tournament structure that is the fundamental structure of the bandit problem.

Even a single tournament structure with one branching is useful for decision making on the bandit problem, as reported in the single-photon decision-maker with one

polarizing beam splitter (PBS). One branch of the nano-photoisomerization path corresponds to one PBS, so that the whole tournament system of the nano-photoisomerized paths could allow higher-order decision-making as like the system with a massive number of PBSs. In the laser chaos, the one-dimensional time series of the light intensity has complexity and correlation determined by initial condition. In the case of the nano-photoisomerized path, a single local excitation gives a complex and correlated two-dimensional time series of the optical near-field.

To demonstrate the formation of the local photoisomerization path, we need to experimentally investigate the suppression of photoisomerization caused by local photoisomerization and the multivalent nature of the path branching. We have visualized local photoisomerization as a surface-structure change using a light-assisted atomic force microscope. We observed the resulting 32-nm-diameter concavity at the locally photoisomerized point. In general, local photoisomerization spreads due to the scattering of light within the material. However, in this crystal, local distortions suppress the photoisomerization of surrounding parts and keep the photoisomerization at the nanometer-scale.

To study the multiplicity of the path branching, we have developed a top-to-bottom double-probe scanning near-field optical microscope that performs optical near-field excitation from the top surface of the sample and optical near-field measurement from the bottom surface with an optical fiber probe. In this experiment, we observed a pattern of optical wavelength scale in the case of far-field excitation, while in the case of near-field optical excitation, we observed a pattern of 100-200 nm. The observed complex optical-near-field distributions through the macroscopic thickness proved multiple-branchings in the path-formation process with in the crystal induced by optical near-field excitation.

These results experimentally proved that branching takes place at the nanometer scale in the formation process of nano-photoisomerization path. The process leads to nanostructured higher-order decision making.

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 光近接場.....	2
1.1.1 エバネッセント波.....	2
1.1.2 光近接場の疑似運動量.....	5
1.1.3 光近接場のアンギュラスペクトル展開.....	5
1.1.4 光学応答の非局所性.....	9
1.1.5 局所電場増強効果.....	9
1.2 フォトクロミックジアリアルエテン.....	14
1.2.1 ジアリアルエテン.....	14
1.2.2 ジアリアルエテンの局所光励起による記憶素子への応用.....	18
1.3 ジアリアルエテン結晶の近接場光励起による ナノ光異性化経路の形成.....	19
1.3.1 ジアリアルエテン結晶の近接場光異性化.....	19
1.3.2 ジアリアルエテン結晶の機能発現.....	22
1.4 自然知能とナノ光機能.....	22
1.4.1 アメーバコンピューティング.....	22
1.4.2 単一光子による意思決定.....	24
1.4.3 レーザーカオス.....	27
1.4.4 ナノ光機能による自然知能の実現.....	28
1.5 本論文の目的と構成.....	28
第 2 章 フォトクロミック結晶表面におけるナノ光異性化の観測.....	30
2.1 AFM を用いた光異性化の観測方法.....	31
2.1.1 原子間力顕微鏡.....	31
2.1.2 使用するサンプル.....	33
2.1.3 ナノ光異性化の観測方法.....	39
2.2 ナノ光異性化の観測.....	41
2.2.1 ナノ光異性化の結晶内での広がり.....	41
2.2.2 ナノ光異性化の観測.....	43
2.2.3 ナノ光異性化の可逆性.....	45
2.3 ナノ光異性化の高集積性.....	45
2.4 ナノ光異性化の動的消去過程.....	48
2.5 ナノ光異性化による歪みの異方性.....	53
2.6 まとめ.....	63

第 3 章	上下ダブルプローブ SNOM を用いたナノ光異性化経路観測	64
3.1	使用するサンプル	64
3.2	上下ダブルプローブ近接場光学顕微鏡	65
3.2.1	走査型トンネル顕微鏡	65
3.2.2	走査型近接場光学顕微鏡	67
3.2.3	装置構成	68
3.2.4	上下プローブの位置調整	84
3.2.5	局所光励起プローブ	94
3.2.6	光ファイバープローブ	95
3.3	上下ダブルプローブ SNOM を用いたナノ光異性化経路観測実験	97
3.4	まとめ	106
第 4 章	結論	107
4.1	まとめ	107
4.2	展望	108
参考文献	115
謝辞	118
研究業績	119

第 1 章

序論

光近接場とは光と物質の相互作用によって発生する、物質近傍に局在した光場である。波長以下のスケールを持つ、大きな波数を持つ、また観測スケールによって様相が変わる階層性を示すといった伝搬する光とは大きく異なった性質をもつ。さらに電子系間の近接場光相互作用は、物質の形状や光学特性などを取り込み、その多様性を増す。この通常とは異なる光を用いて質的・量的にも向上した機能デバイスを実現することが目指されてきた。

本研究室では、希薄磁性半導体量子井戸構造を用いて、量子井戸内に点在する励起子の安定サイト間、および、量子井戸間の近接場光相互作用を介した励起輸送により、ナノメートルスケールで完結した複雑励起輸送素子の研究を行ってきた [1]。励起輸送の局在性や方向は外部磁場印加によるゼーマン効果によって制御できる。この磁性半導体量子井戸構造における近接場光相互作用を基とした励起輸送は、複雑かつ全体として相関を有することから、これを利用してアメーバコンピューティング [2] のような自然知能の実現することが期待できる。本研究では、そのような近接場光相互作用を基とした複雑な機能構造をもち、さらに半導体量子井戸のように高度な作製過程や、安定動作のための極低温環境を必要とせず、さらに励起の移動経路を記憶することも可能な、フォトクロミックジアリールエテン結晶に注目している。

フォトクロミックジアリールエテン結晶を近接場光励起すると、光近接場の大きな運動量によって結晶の局所的な構造変化が生じ、その歪みが周囲の光異性を抑制することで、ナノメートルスケールの光異性が可能になる。この局所的な光異性を、本研究ではナノ光異性と呼んでいる。さらに近接場光励起によるナノメートルスケールの光異性が連なることで、複雑なナノ光異性経路が形成されると考えた。このナノ光異性経路の形成過程は、光近接場の局在性の高い記憶を基にして、分岐した経路における確率的な励起移動と、経路選択の履歴に結晶の歪場を介して依存することから、新奇機能構造を与える高い可能性を持つ。この光異性経路は単体としての機能のみならず、多層近接場光機能デバイスにおける、ナノメートルスケールの光記憶部、特に、機能を持った励起入出力インターフェースとしての応用も期待できる。

最近では、従来の電子デバイスとは逸脱した機能を見出すために、自然現象を利用して複雑な問題を解く自然知能の研究が行われている。単一光子による意思決定の研究では [3]、バンディット問題を解く過程において分岐と多価性が重要な要素であることが確認された [4]。ナノ光異性経路は、経路形成において多数の分岐を含むと考えられるため、より高次の意思決定が可能であると期待できる。

本研究では、新たな機能実現が期待できる、フォトクロミック結晶におけるナノ光異性化を実証するため、結晶内の歪みが及ぼす光異性化抑制効果と、その効果によって生じる経路分岐を実験的に確かめる。本章ではまず、光近接場とジアリールエテンの性質について説明し、その性質によって可能となるナノ光異性化について述べる。さらにナノ光異性化の連鎖によってできるナノ光異性化経路が実現し得る自然知能について、アメーバコンピューティングをモデルとして説明し、さらに単一光子による意思決定やレーザーカオスとの関係について述べる。

1.1 光近接場

普段我々が目にするものは、光が物質に吸収、反射、透過、あるいは物質から放射されることで目に伝わり、認識されて得られている。それらの光学現象は、光の性質だけでなく、物質との相互作用によって多様な性質を含み、光計測や光学応答などが広く研究されてきた。光のもつ多様性は、光と相互作用する物質のごく近傍、ナノメートルスケールの領域において急峻な強度勾配をもつ光近接場の理解と応用によって、質的・量的にも増大した [5, 6]。例えば光計測では、光近接場の局在性によって、従来の波動光学における回折限界を超えた分解能をもつ近接場光学顕微鏡が開発され、光によるナノメートルスケールの観測が可能となった [7]。また物質励起において、フォノンアシストによる伝搬光禁制を利用したナノ光スイッチも実現している [8]。

本節では、初めにエバネッセント波について解説し、光近接場の発生について述べる。続いて、ジアリールエテン結晶の近接場光励起によるナノ光異性化において重要となる光近接場の疑似運動量について、エバネッセント波による分光実験やアンギュラースペクトル展開を用いて説明する。次に、近接場光相互作用の特徴を与える非局所性光学応答について述べる。最後に、光近接場によるナノメートルスケールの光励起において用いられる局所電場増強効果について説明する。

1.1.1 エバネッセント波

光近接場は伝搬しない局在光であり、一般生活において光近接場そのものを見ることはない。比較的身近な例として全反射が挙げられる。光ファイバーのコアとクラッドの界面などで光が全反射する際、物質境界面でエバネッセント波と呼ばれる光近接場が発生する。本節では光近接場の典型例として、エバネッセント波について説明する。

媒質中を伝搬する電磁場は、微視的には分子あるいは原子との光吸収・放出過程であり、媒質を空間的に一様なものとすれば、光の電磁場と分極波の重ね合わせとし

て扱われる。全反射の条件を満たす時、媒質界面では光の電磁場と分極が打ち消しあった結果、透過光は観測されなくなる。これに基づいて真空-誘電体の境界面を考えると、図 1.1.1 のような分極が形成される。この誘電体表面にできる電気力線の染み出しがエバネッセント波である。

ここで、図 1.1.2 に示すような物質境界面（透過側は屈折率 $n=1$ の真空と仮定する）への光の入射、透過を考えると、境界に水平な波数 k_{\parallel} 、垂直な波数 k_z は、真空中の波数 k を用いて次のように表すことができる。

$$k_{\parallel} = k \sin \theta_o \quad (1.1.1)$$

$$k_z = k \cos \theta_o \quad (1.1.2)$$

スネルの法則より $\sin \theta_o = n \sin \theta_i$ であるから、式(1.1.1), (1.1.2)は次のようになる。

$$k_{\parallel} = kn \sin \theta_i \quad (1.1.3)$$

$$k_z = k \sqrt{1 - n^2 \sin^2 \theta_i} \quad (1.1.4)$$

θ_o が全反射条件である臨界角を超えるとき $1 - n^2 \sin^2 \theta_i < 1$ であるから、(1.1.4)は

$$k_z = ik \sqrt{n^2 \sin^2 \theta_i - 1} \quad (1.1.5)$$

となり、臨界角を超えた時の透過側にできる電磁場は、境界面に垂直な方向へ急峻に減衰する強度勾配を持つことがわかる。

次にエバネッセント波の波数についてみていく。 k_{\parallel}, k_z, k の関係は次のように表される。

$$k^2 = k_{\parallel}^2 + k_z^2 \quad (1.1.6)$$

式(1.1.5)より、垂直方向の波数 k_z は虚数であるから $k_z^2 < 0$ となるので、水平方向の波数は次式を満たす。

$$k^2 < k_{\parallel}^2 \quad (1.1.7)$$

真空中を伝わる光は、光速を c 、光の角周波数を ω とすると以下の分散関係を満たす。

$$\frac{\omega}{c} = k \quad (1.1.8)$$

式(1.1.7), (1.1.8)から、エバネッセント波は周波数を変えずに光の分散関係よりも大きな面内波数をもつという、通常の伝搬光とは異なる性質をもつことがわかる。

ここまで光近接場のひとつであるエバネッセント波について述べた。光近接場とは電気力線の染み出しであり、その電気力線を乱すことで起きる作用を近接場光相互作用という。光近接場は、全反射の他に、波長以下の開口や電気双極子において発生する [5]。次節では光近接場のもつ大きな波数由来の疑似運動量について説明する。

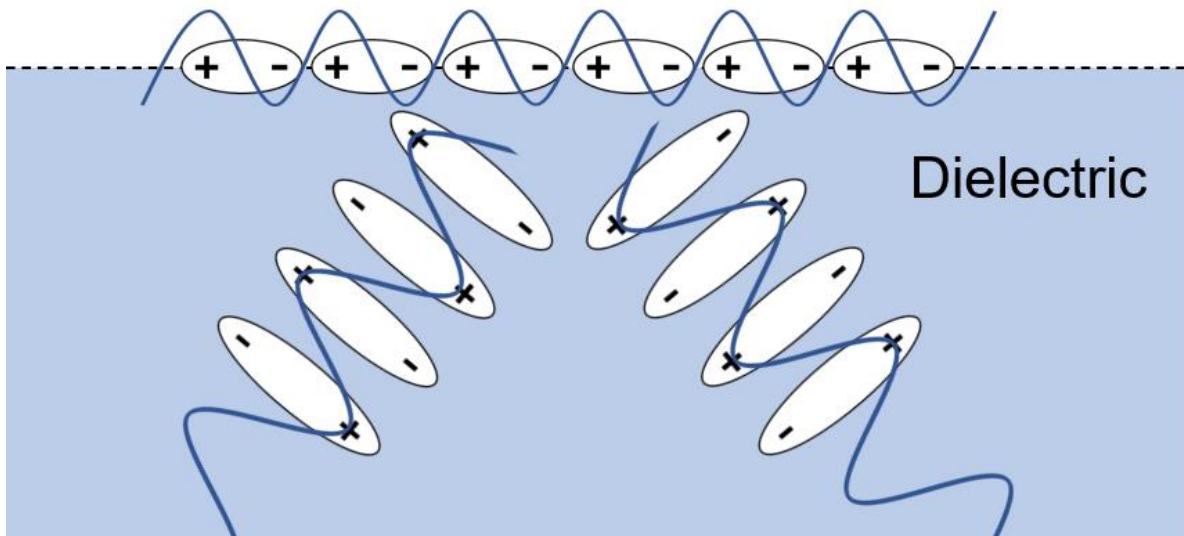


図 1.1.1 誘電体界面で発生するエバネッセント波

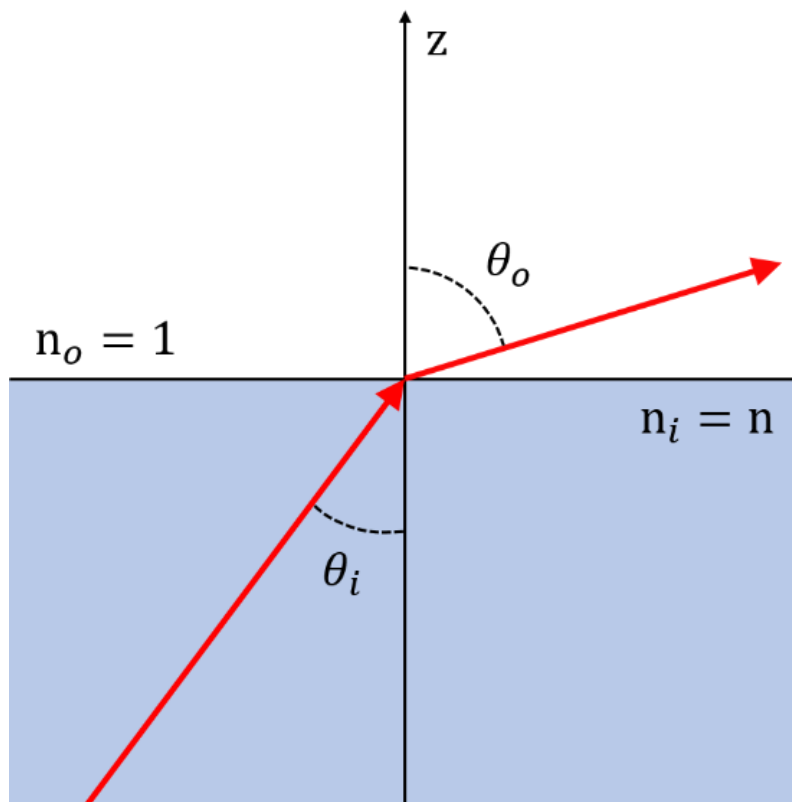


図 1.1.2 物質境界で屈折する光

1.1.2 光近接場の疑似運動量

光子の運動量は $\hbar k$ であるから、式(1.1.7)よりエバネッセント波のもつ面内方向の運動量は通常の光よりも大きな疑似運動量を持つ。これは、物質表面にできる電磁場の運動量加わるためである。この大きな波数由来の運動量は、プリズム表面にできるエバネッセント波を用いたドップラー分光によって実験的に確認されている [9]。ドップラー分光とは、原子の速度によって原子の感じる光の周波数が変化するドップラーシフトを利用して、原子の運動を吸収スペクトルの広がりとして計測する手法である。光のドップラー効果は以下の関係になる。

$$\omega' = \omega \left(1 - \frac{v}{c}\right) \quad (1.1.9)$$

ω' は原子の感じる光の角周波数、 ω は光の角周波数、 v は原子の速度であり、ここでは簡単のため原子が光に対向して運動する時を考えている。原子の共鳴周波数を ω_0 とすると、式(1.1.9)からドップラーシフトの幅 $\Delta\omega = \omega_0 - \omega'$ は次式のようにになる。

$$\Delta\omega = \pm \frac{\omega_0}{c} v \quad (1.1.10)$$

原子とエバネッセント波の相互作用において疑似運動量が保存する場合、式(1.1.3)、(1.1.10)からエバネッセント波によるドップラーシフトは次式のようにになる。

$$\Delta\omega_{EW} = \pm \frac{\omega_0 n \sin \theta_i}{c} v \quad (1.1.11)$$

上式のドップラーシフトは、上述したドップラー分光の実験結果とよく一致している。また、エバネッセント波による飽和吸収分光実験においても、同様の光入射角度によるドップラーシフトに起因した原子のクロスオーバーピークのシフトが確認されている [10]。つまりエバネッセント波の光吸収において、光子の運動量 $\hbar\omega_0/c$ よりも大きい $(\hbar\omega_0/c)n \sin \theta_i$ を原子が吸収している。これは物質中の電磁場がもつ疑似運動量がエバネッセント領域を介して原子に移ったことを意味する。これらの実験により、光近接場のもつ大きな波数由来の疑似運動量が光励起に寄与することが確かめられた。

ナノ光異性化において、この大きな運動量が結晶内に歪みをもたらし局所的異性化を可能とし、その大きな歪みがさらに結晶内にたまることで、周囲への異性化を抑制する効果が生じると期待した。次節では電気双極子からの電磁場放射のアンギュラスペクトル展開から、光近接場の性質についてより詳しく述べる。

1.1.3 光近接場のアンギュラスペクトル展開

1.1.1 節ではエバネッセント波の発生について述べ、また伝搬光の分散関係とは異なることを述べた。1.1.2 節では、エバネッセント波の疑似運動量について述べた。1.1.3 節ではナノ光異性化において重要となる光近接場の性質について述べるため、アンギュラスペクトル展開を用いて説明する。

ある物質に電磁波を照射した時の電磁波のふるまいは光の散乱問題として扱われる。散乱問題は、物質境界面の境界条件を設定し、伝達関数ともいわれるグリーン関数を解くことになる。1.1.1節で述べたように光近接場は複素波数を持つことから、グリーン関数を複素波数まで展開することで伝搬光成分とエバネッセント成分が得られ、これをアンギュラスペクトル展開と呼んでいる [11, 12, 13].

図 1.1.3 a のような左側が誘電体、右側が真空の状態において、境界面から距離 Z だけ離れた位置に置かれた電気双極子 \vec{P} が境界面の左側の位置 R_{\parallel} に作る放射場のアンギュラスペクトル E_z は次のように表せる。

$$E_z = \left(\frac{K^3 |\vec{P}|}{4\pi\epsilon_0} \right) \int_0^{\infty} \frac{s_{\parallel} ds_{\parallel}}{\sqrt{s_{\parallel}^2 - 1}} s_{\parallel}^2 J_0(KR_{\parallel}s_{\parallel}) \exp\left(-KZ\sqrt{s_{\parallel}^2 - 1}\right) \quad (1.1.12)$$

s_{\parallel} は波数 K で規格化した境界面に平行な波数成分であり、波数ベクトルと境界面に対する角度 α を用いて $s_{\parallel} = \sin \alpha$ となる。また $J_0(KR_{\parallel}s_{\parallel})$ は0次のベッセル関数を示している。式(1.1.12)の積分範囲に応じた散乱過程を図 1.1.3 b に示す。図に対応した散乱過程をそれぞれ説明すると

(i) $0 < \alpha < \frac{\pi}{2}$

全反射条件を満たさない範囲。入射波は入射角 $0 \sim \pi/2$ の伝搬モード、透過波は臨界角を α_c とすると透過角 $0 \sim \alpha_c$ の伝搬モード。一般的な境界面の反射-透過過程である。

(ii) $\frac{\pi}{2} < \alpha < \frac{\pi}{2} + i\gamma_c$

入射波と境界面がエバネッセント波を介して繋がっている状態で、入射・反射波ともにエバネッセントモード。透過波は臨界角を超えた伝搬モード。電気双極子と境界面の近接場光相互作用が伝搬光として無限遠方の検出器に接続された散乱過程である。電気双極子の光エネルギーがエバネッセント波を介して透過側の無限遠方で検出されるため、光のトンネル現象とみなすことができる。 γ_c は透過角が $\pi/2$ となる値で、透過角 $\alpha' = \pi/2$ よりスネル法則から $\sin \alpha = n$ となる。

(iii) $\frac{\pi}{2} + i\gamma_c < \alpha < \frac{\pi}{2} + i\infty$

入射・反射波がエバネッセントモード、透過波もエバネッセントモードである。透過波は無限遠方の検出器に接続されないため、境界面に局在し、(ii)のような光エネルギーの流れは生じない。

上述した散乱過程から、電気双極子からの放射場のエバネッセント成分は $1 < s_{\parallel} < \infty$ ($\pi/2 < \alpha < \pi/2 + i\infty$)の範囲である。式(1.1.12)のアンギュラスペクトルの積分範囲をエバネッセント成分に限定し、係数 $K^3|\vec{P}|/4\pi\epsilon_0 \cdot \int_1^{\infty} s_{\parallel}/\sqrt{s_{\parallel}^2 - 1} ds_{\parallel} \cdot J_0(KR_{\parallel}s_{\parallel})$ で規格化したものを図 1.1.2 c に示す。このグラフから、電気双極子と観測点の距離が近くなると (KZ が小さくなる)、アンギュラスペクトルは高空間周波数側にシフトしスペクトル幅が広がっていることがわかる。電気双極子との距離が近づくことで相互作用が大きく

なり、より高い空間周波数 s_{\parallel} をもつということは、大きな波数に由来する大きな運動量をもつということと、局在性を示している。これは光波長よりも小さい距離での電気双極子とのクーロン相互作用と対応している。

また、アンギュラスペクトルが透過光として検出される範囲を考えると、各散乱過程で説明した通り入射波がエバネッセントモードである場合には $1 < s_{\parallel} < n$ に限定されるため、エバネッセント波を用いた分光実験などでは、図 1.1.3 c にみられるような広い波数の大部分は誘電体表面に局在してしまう。しかし本研究において、1.3 節で詳しく述べるジアリールエテン結晶の近接場光励起による光異性化とその連鎖によるナノ光異性化経路は、常に境界面近傍に散乱体が置かれた、光ファイバプローブの先端を伸ばしていくような近接場光相互作用の連鎖である。そのためナノ光異性化は、図 1.1.2 c のような局在性に対応した大きな波数由来の疑似運動量を受けとることで可能となる。

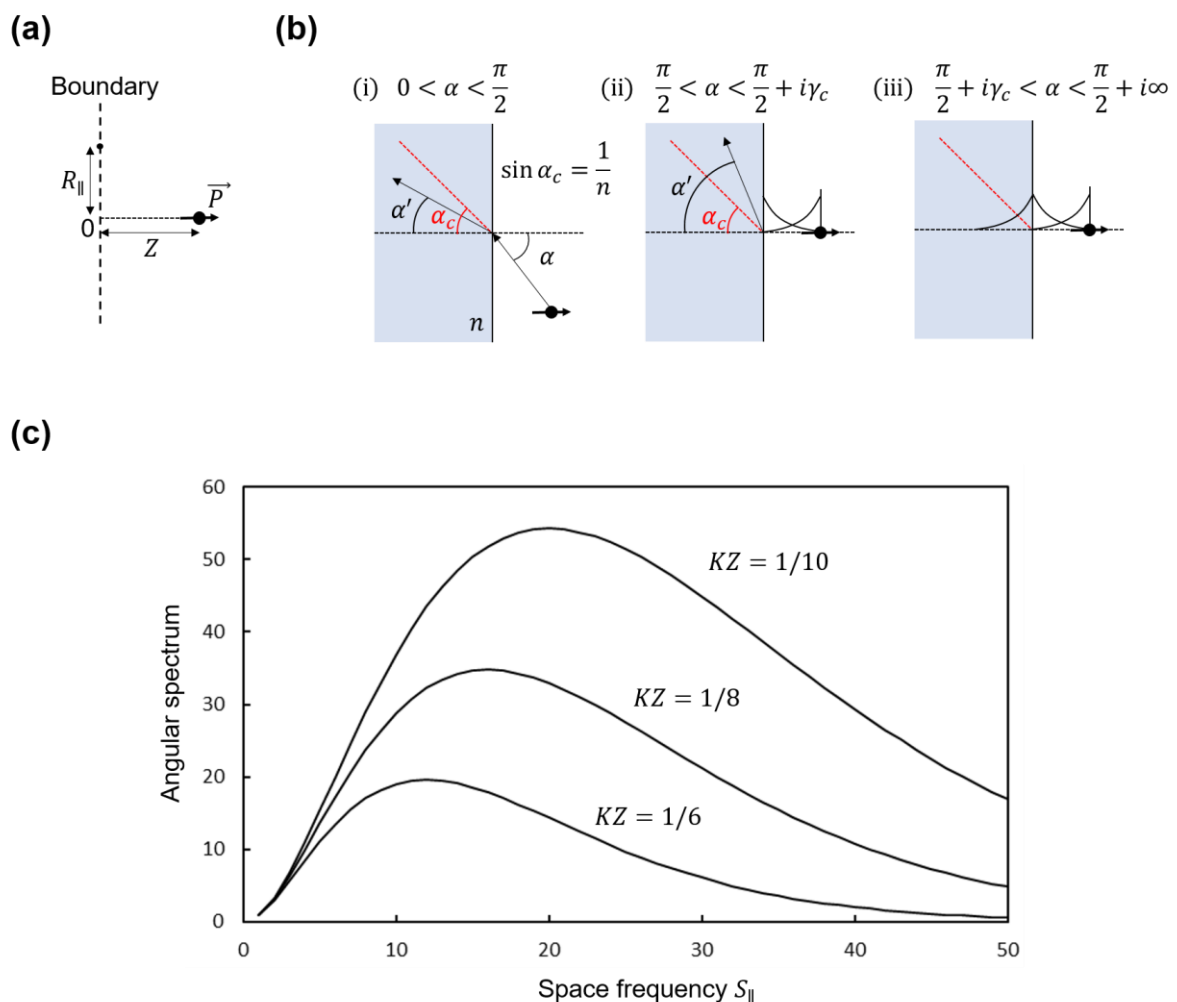


図 1.1.3 電気双極子からの放射場のアンギュラスペクトル (a)電気双極子と境界面 (b)放射場の波数の方位角 α に対応した散乱過程 (c)アンギュラスペクトル

1.1.4 光学応答の非局所性

量子力学的な非局所応答は、波動関数で特徴づけられたコヒーレンス長を持つ。近接した電子系があるとき、ひとつの電子系に局所的な外場をくわえた場合、その波動関数の広がりによって他の電子系に外場の影響が伝わる。それぞれの電子系からの出力は、波動関数の広がりによって相互作用した電子系の状態全てによって決定されるため、量子効果を利用した非局所応答として知られている。このような非局所応答は、近接場光学の電磁相互作用でも見られる。

近接場光学における非局所応答を説明する。前節の図 1.1.3 b (iii)で示したように、外部と接続されない物質系が隣接するとき、それぞれは近接場光相互作用によって共鳴的につながる。この物質系がそれぞれ検出器と結合したとき、検出器への出力は近接場光相互作用を介した相関を持つ (図 1.1.4)。これが近接場光相互作用による光学応答の非局所性である。このように、物質間の光近接場による共鳴的な相互作用と、それによる非局所性は、系全体として時空間の相関をもつため、近接場光相互作用を基とした系は、1.4 節で説明する自然知能を実現するための物理系となる。

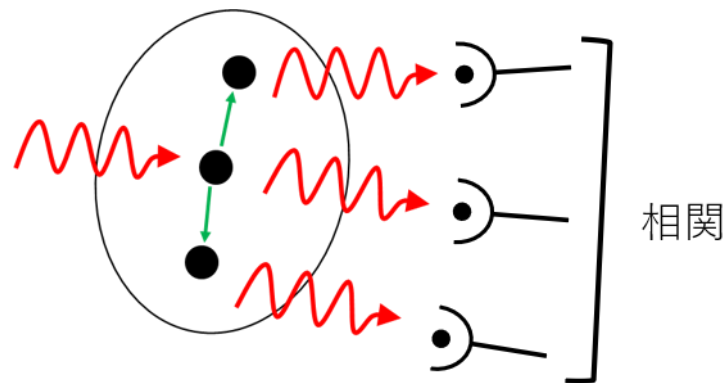


図 1.1.4 近接場光相互作用による光学応答の非局所性

1.1.5 局所電場増強効果

金属等の導体に光を照射すると、導体内部の電荷が電磁場のクーロン力によって集団的に振動する。それによって発生する導体表面で伝搬する電磁波は、表面プラズモンと呼ばれる。表面プラズモンの光強度は前節で述べたエバネッセント波と同様に、導体表面に対して指数関数的に減衰する。

導体の先鋭化された微小な先端や、微粒子のような場合、電子が空間的に閉じ込められるため、局在した電子の集団的な振動が生じ、その微細構造からくる電気力線の集中によって、局所的な電場増強効果が得られる。これを局在プラズモンと呼ぶ [5]。本節

ではこの局在プラズモンについて説明する。

物質と光の相互作用において金属が誘電体と大きく異なる特徴は、自由電子が多く存在することである。金属と光の相互作用は、金属中の自由電子の動きを気体分子運動のように考えたドルーデモデルが扱われる。金属中に電界 E が印可されているとき、自由電子の運動方程式は次のようになる。

$$m_e \frac{d^2 u}{dt^2} + m_e \Gamma \frac{du}{dt} - qE = 0 \quad (1.1.13)$$

u は電子の位置、 m_e は有効質量、 Γ は減衰レートを表す。ここで振動電場を仮定すると $E = E_0 e^{-i\omega t}$ と書け、式(1.1.13)から自由電子の位置 u は以下のよう求められる。

$$u = \frac{-qE_0}{m_e \omega(\omega + i\Gamma)} \quad (1.1.14)$$

q は素電荷を表す。ここで自由電子の分極は自由電子の密度を n_e とすると $P = -n_e q u$ 、真空中、媒質中の誘電率 ϵ_0, ϵ_r を用いて Maxwell 方程式より $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ であるから、式(1.1.14)を代入すると金属の誘電率が求まる。

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{n_e q^2}{\epsilon_0 m_e \omega(\omega + i\Gamma)} \quad (1.1.15)$$

簡単化のため摩擦項である減衰レートを $\Gamma = 0$ とすると、 $(n_e q^2)/(\epsilon_0 m_e \omega^2) > 1$ で誘電率は負になり、フレネルの式より反射率は1となり金属中に入り込むことができず全反射する。この $(n_e q^2)/(\epsilon_0 m_e \omega^2) = 1$ を満たす周波数はプラズマ周波数 ω_p と呼ばれ、以下のようになる。

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e q^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1.1.16)$$

これで金属と光の相互作用を特徴付ける $\epsilon_r(\omega)$ が求まった。次に波長以下の金属微粒子に発生する局在型の表面プラズモンについて説明する。

図 1.1.5 に示すような、誘電率 ϵ_m のある媒質中に置かれた半径 R の金属球に、一様な電場 E が印加されているときを考える。光の波長よりも小さい微粒子への光照射を考えると電磁波の遅延効果を無視できるため、Maxwell 方程式の時間変化の項は 0 とみなすことができる。

$$\text{div} \vec{D} = 0, \quad \text{rot} \vec{E} = 0 \quad (1.1.17)$$

このことから微粒子内では、式(1.1.17)と $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ を満たす3つのモードが存在する。

$$\text{div} \vec{P} = 0, \quad \epsilon_r(\omega) = \infty \quad (\text{横モード}) \quad (1.1.18)$$

$$\text{rot} \vec{P} = 0, \quad \epsilon_r(\omega) = 0 \quad (\text{縦モード}) \quad (1.1.19)$$

$$\text{div} \vec{P} = 0, \quad \text{rot} \vec{P} = 0 \quad (\text{表面モード}) \quad (1.1.20)$$

上記の表面モードが微粒子特有のモードである．表面モードの電場は，微小球の内外で次のラプラス方程式を満たすポテンシャル Φ によって求まる．

$$\Delta\Phi = 0 \quad (1.1.21)$$

上式の微小球内部における解は

$$\Phi_{lm}^i = A_{lm} r^l Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (l = 1, 2, \dots, m = 0, \pm 1, \pm l) \quad (1.1.22)$$

球外部では

$$\Phi_{lm}^o = B_{lm} r^{-(l+1)} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (l = 1, 2, \dots, m = 0, \pm 1, \pm l) \quad (1.1.23)$$

ここで Y_{lm} は球面調和関数である． $\vec{E} = \text{grad}\Phi$ ，境界条件 $r = R$ より，金属微粒子内の誘電率は次のように求まる．

$$\varepsilon_r(\omega) = -\varepsilon_m \frac{l+1}{l} \quad (1.1.24)$$

$\Gamma = 0$ として式(1.1.15)に式(1.1.24)を代入すると，表面プラズモンの周波数 ω_{sp} は次のように求まる．

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_m \frac{l+1}{l}}} \quad (1.1.25)$$

上式から，表面プラズモンの周波数は l によって離散的な値をとり，媒質の誘電率が大きくなると低周波数側にシフトする．また， $l = 1, 2, \infty$ のときの球内部の分極の様子を図1.1.6に示す [14]． $l = 1$ のときには球内部で一様な分極が生じ，この状態はフレイリッヒモードと呼ばれている．

図1.1.5のような電場の印加によって生じた分極によってできる反分極電場を E_d とおくと，反分極係数 L を用いて $\vec{E}_d = -L\vec{P}$ の関係があるので，微粒子を球と仮定すると $L = 1/3$ より

$$\vec{P} = 3 \left[\frac{\varepsilon_r(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_r(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] \vec{E} \quad (1.1.26)$$

上式より $\varepsilon_r(\omega) = -2\varepsilon_m$ のとき分極は共鳴的に増大する．式(1.1.24)をみると， $\varepsilon_r(\omega) = -2\varepsilon_m$ となるのは球内部で一様に分極が生じた $l = 1$ のフレイリッヒモードのときであることがわかる．このように共鳴的に生じる大きな分極場によって得られる電場が局在表面プラズモンであり，式(1.1.23)からわかるように球外部には l に依存して減衰する近接場である．

本研究では金をコートしたタングステンプローブを用いて，金の共鳴付近である 532 nm のレーザー光を照射することで探針先端に発生する局所増強電場を近接場光源としている．プローブなどの複雑な形状では解析的に求めるのは難しい．そこで一般的にFDTD法(Finite-difference time-domain method)を用いて数値的に求められる．2章の原子間力顕微鏡を用いた実験の状況に近いシミュレーション結果を図1.1.7に示す [15]．試料をガラス，照射する光の波長を 670 nm とすると増強度はおおよそ 30 倍程度で

ある. しかし実際の実験では偏光や入射角度が異なることから, 実験では入射光強度に対しておよそ 10-20 倍程度の光増強効果が得られていると推測した. また, プローブに薄く金コートすると増強度が増す. 3 章の実験ではおよそ 100 倍程度の増強効果が得られていると推測した. 本研究ではこれらのプローブ先端で生じる電場増強効果によってできる光強度のコントラストを局所光源として用いる.

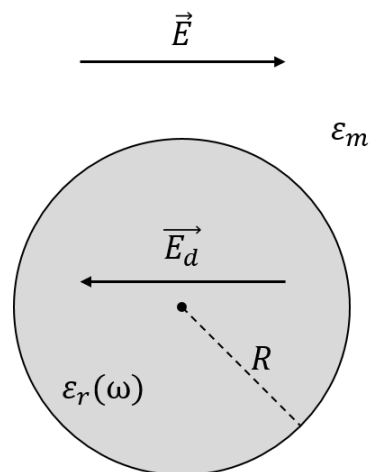
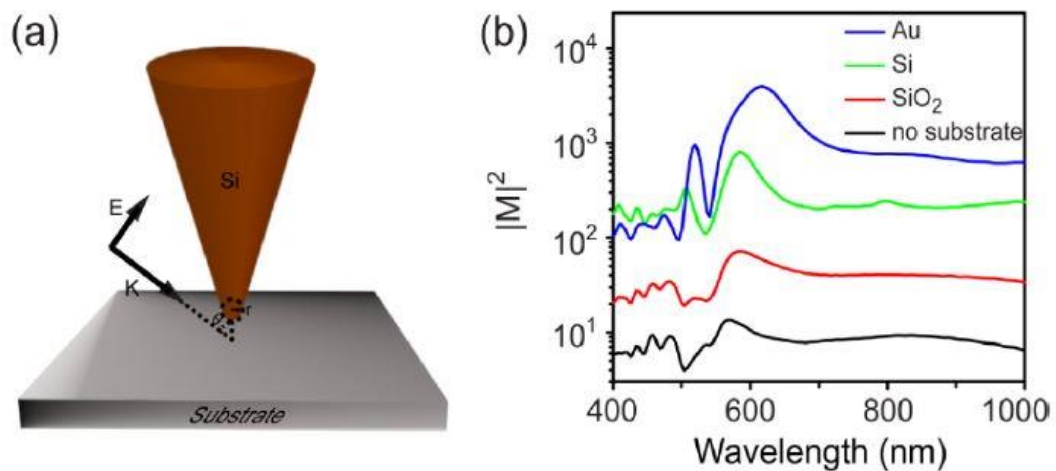


図 1.1.5 一様に分極した半径 R の微粒子



引用 : S. Hayashi, "Optical Study of Electromagnetic Surface Modes in Microcrystals," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 23, 665-676 (1984) [14]

図 1.1.6 微粒子内部の分極の様子



引用 : L. Meng, T. Huang, X. Wang, S. Chen, Z. Yang, and B. Ren, "Gold-coated AFM tips for tip-enhanced Raman spectroscopy: theoretical calculation and experimental demonstration," Optics Express, Vol. 23, No. 11 (2015) [15]

図 1.1.7 Si プローブと各試料表面における光近接場増強度
(a)プローブと入射光の配置 (b)各試料表面における増強度

1.2 フォトクロミックジアリールエテン

異なる吸収スペクトルをもつ異性体間を光照射によって可逆的に変化する現象はフォトクロミズムと呼ばれる。1.2.1 節ではフォトクロミズムの原理と、本研究で使用するフォトクロミック材料であるジアリールエテンについて述べる。1.2.2 節では、ジアリールエテン結晶における近接場光励起について述べる。

1.2.1 ジアリールエテン

フォトクロミズムとは異なる吸収スペクトルをもつ異性体間を光照射によって可逆的に遷移することを言う。フォトクロミズムを示す反応系には、双極イオン形成、シストランス異性化、水素移動、イオン解離があり、これらは屈折率や誘電率といった様々な物理的性質の変化を同時に示す。フォトクロミズムを用いた光機能素子の実現が期待されてきたが、熱的な安定性に欠けるとともに、耐久性に乏しいといった問題があった。

これらの問題を解決する材料として、1988 年に電子環状反応によって光異性化するジアリールエテンが入江らによって開発された [16]。ジアリールエテンは多様な分子群をなす。その一つの例として、1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene の分子構造と吸収スペクトルを図 1.2.1 に示す。分子構造 (図 1.2.1 a) を見ると、分子の中央の結合が、図左の異性体では開いており、図右の異性体では閉じている。開いた状態を開環体、閉じた状態を閉環体と呼ぶ。ジアリールエテンは中央の環の両端にアリル基を 2 つ持つものを指すため、正確には、開環体状態の分子をジアリールエテンと呼ぶ。吸収スペクトル (図 1.2.1 b) を見ると、可視光に対し開環体は透明であり、閉環体は吸収を持つ (着色している)。開環体は紫外光照射により閉環体へ異性化し、閉環体は可視光照射により開環体へ異性化する。様々なジアリールエテンにおいて実際に光異性化した様子を図 1.2.2 に示す。図 1.2.1 c に示した通り光異性化によって分子構造が変化するが、ジアリールエテンはこの異性体間の構造変化が比較的小さいため、図 1.2.2 b に示したように結晶状態でもフォトクロミズムを示す点が大きな特徴である。

ジアリールエテンにおける光異性化のメカニズムを示したエネルギー構造を図 1.2.3 に示す。閉環体状態の分子は可視光によって励起された後、閉環体・開環体のどちらかの状態へ確率的に緩和する。開環体状態の分子も同様に、紫外光によって励起された後、閉環体・開環体のどちらかの状態へ緩和する。一般的に、開環体から閉環体への遷移の量子効率、閉環体から開環体への遷移と比べて 10 倍程度高い。

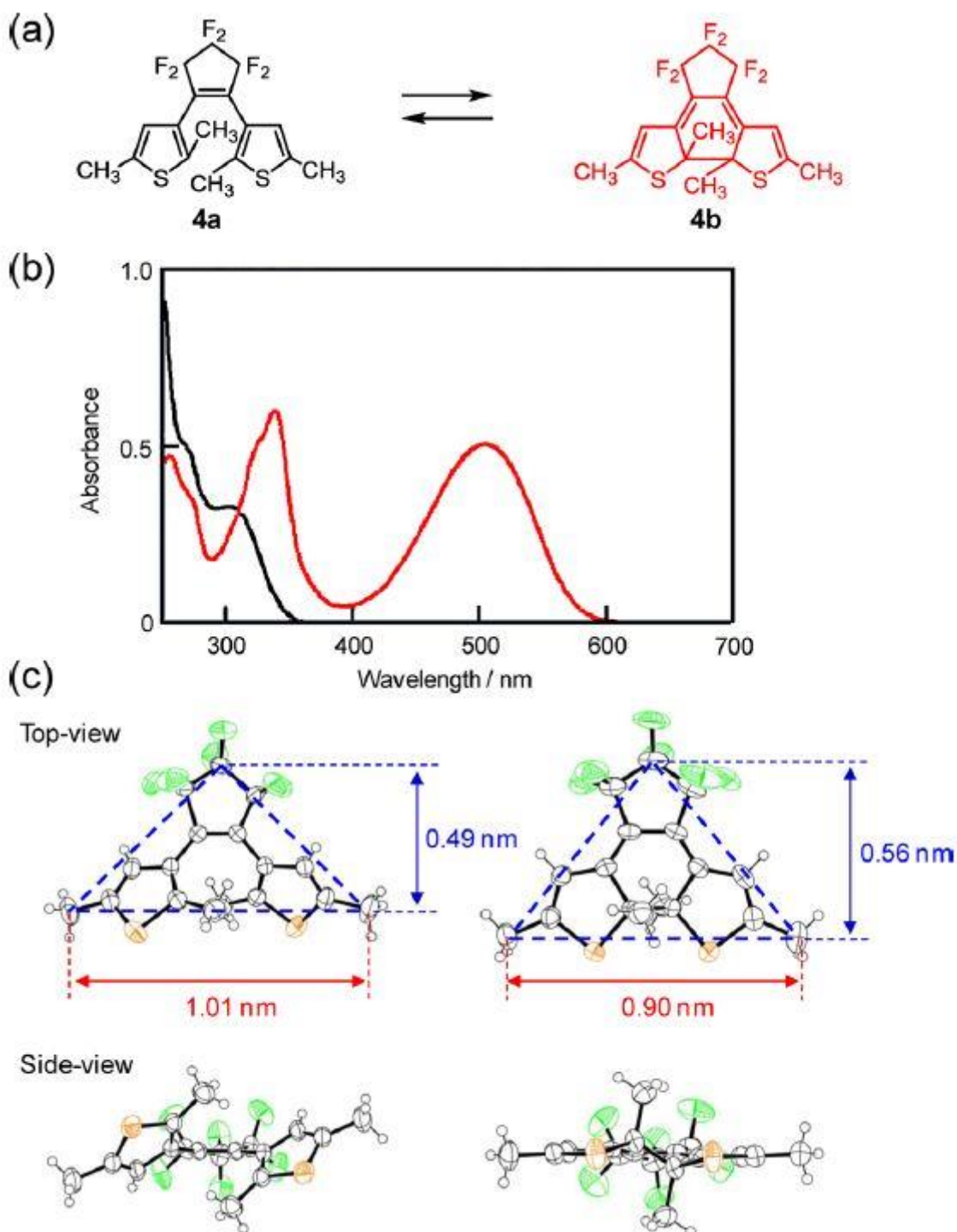
ジアリールエテンはこれまでのフォトクロミック分子に比べ、両異性体とも熱的に非常に安定であり (特に熱安定性の高いジアリールエテンでは、状態が室温下で 47 万年保たれる)、着色・脱色の繰返し回数が 1 万回以上と耐久性も優れている [17]。また、ジアリールエテンを化学修飾することにより、各異性体の吸収波長は広く調節でき、異

性化の量子効率も高効率なものから低いものまで ($1\sim 10^{-5}$) 自在に調整できる。さらに、電気伝導率が変化するもの [18], 磁性が変化するもの [19, 20], 蛍光を発するものなど [21], 応用は幅広い。

先に述べた通り, ジアリアルエテンは結晶状態でフォトクロミズムを示す。シス-トランス異性化によってフォトクロ反応を示すアゾベンゼンなど, 他のフォトクロミック分子は異性化に伴い大きな分子構造変化を示すことから, 結晶状態でフォトクロミズムを示さない。それに対しジアリアルエテンは, 環化反応による異性化のため比較的構造変化が小さく, 結晶状態でフォトクロミズムを示す。特に結晶状態でのフォトクロミズムは結晶形状の変化を伴うため, マクロにフォトメカニカル現象を示し, 光誘起屈曲挙動 [22]や, 光誘起ねじれ挙動 [23]などが報告されている。また, ジアリアルエテンの中でも結晶でフォトクロミズムを示すのは, 分子内の反応点炭素間距離が 4.2 \AA 以下のときである [24]。このような結晶状態で光異性化する分子の結晶構造は, 閉環・開環体の相違による分子の伸縮のため, 結晶軸に対して異方的な伸縮を示す。

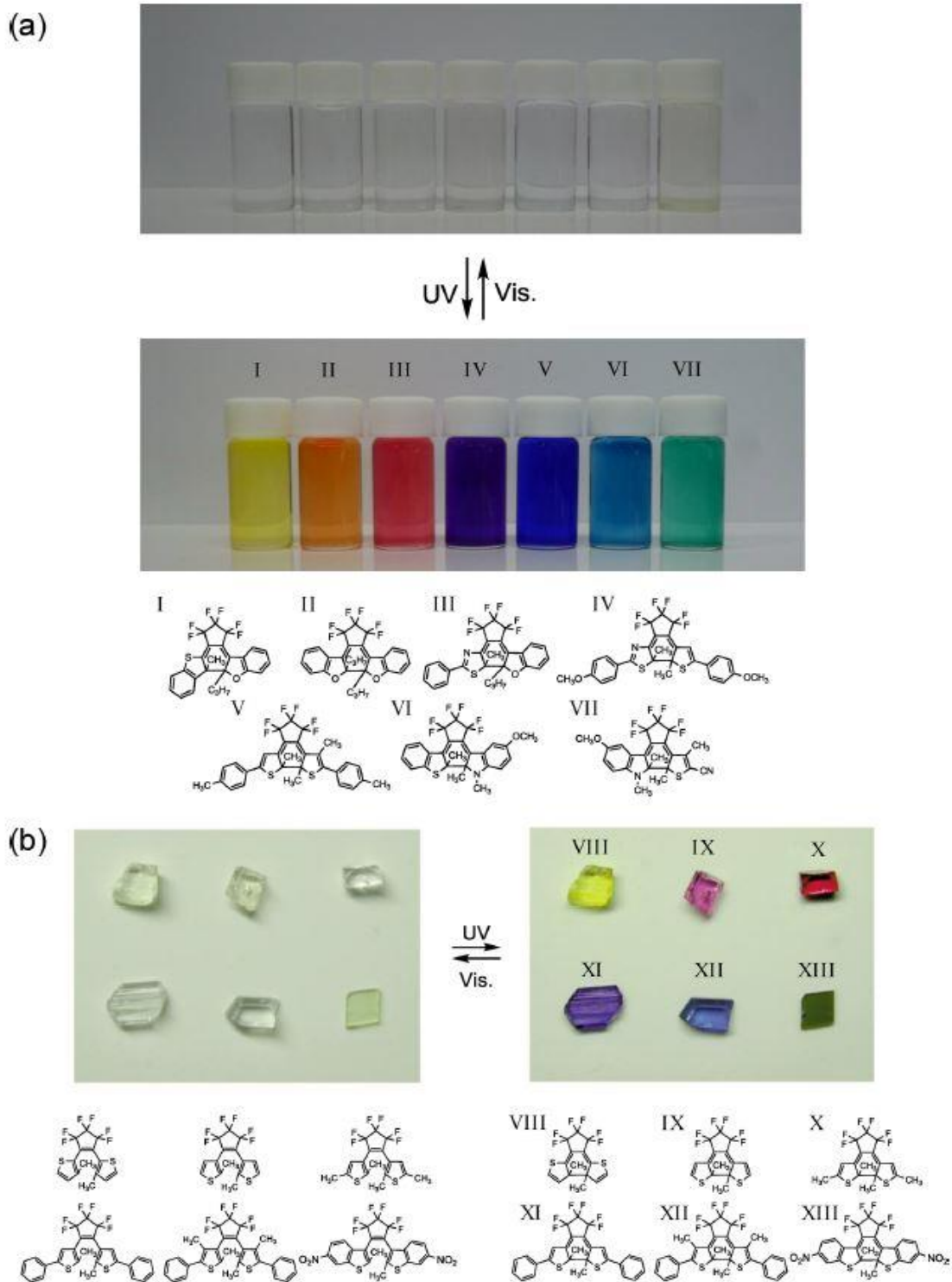
ジアリアルエテンの中でも構造変化が比較的大きい分子では, 光異性化によって結晶が割れるフォトサリエント効果が見られる [25, 26]。この効果は, 光異性化の不均一性が生む結晶歪みに起因する。

またジアリアルエテンの吸収スペクトルは, 結晶状態と液中に溶かした分子状態とで異なる [25]。これは, ジアリアルエテンのエネルギー準位が分子間の結合によって変化していることが要因であるため, 不均一な光異性化による結晶内の歪みは吸収スペクトルの変化を通して光異性化に影響すると考えられる。さらに, 大きな構造変化を伴う分子は結晶状態でフォトクロミズムを示さないことから推測すると, 結晶内の歪みが, 構造変化に関するしきい値を局所的に変え, 異性体への緩和を抑制すると推察できる。光異性化という光学的変化と, 結晶中に歪みを生む構造変化の兼ね合いにより, 次節で述べる, 近接場光励起によるナノ光異性化の進行に分岐と選択をもたらす(1.3節)。



引用 : M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, and S. Kobatake, "Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators," *Chemical Reviews*, 114, 12174-12277 (2014) [27]

図 1.2.1 ジアリールエテン 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene の開環体・閉環体 (a)各異性体の化学構造 (b)各異性体の吸収スペクトル. 黒線が開環体状態, 赤線が閉環体状態のスペクトルを示す (c)各異性体の分子構造



引用 : M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, and S. Kobatake, "Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators," *Chemical Reviews*, 114, 12174-12277 (2014) [27]

図 1.2.2 ジアリールエテンのフォトクロミック反応

(a)溶液中のジアリールエテン (b)結晶状態のジアリールエテン

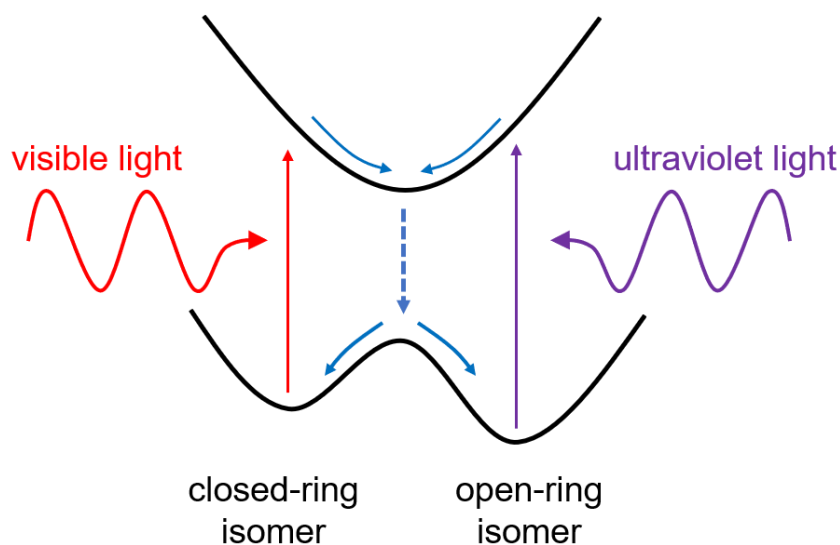


図 1.2.3 ジアリールエテン分子のエネルギー構造の模式図

1.2.2 ジアリールエテンの局所光励起による記憶素子への応用

ジアリールエテンは光記憶素子として期待され、局所光励起による高密度化を目指した研究がされてきた [28]。アモルファスのフォトクロミックジアリールエテンフィルムを試料とした際の局所光異性化のサイズは、フィルムの厚さが $1.5\ \mu\text{m}$ の際は光源より大きく、厚さを $138\text{-}330\ \text{nm}$ まで薄くすることで直径 $100\ \text{nm}$ 程度であった。記憶サイズがフィルムの厚さに依存するのは、局所光源からの光励起がフィルム内で散乱するためである。

本研究で扱うナノ光異性化は、アモルファルではなくジアリールエテン結晶への近接場光励起によって行われ、局所的な光異性化によって生じる結晶内の局所的な歪みが、上述した光の散乱による光異性化の広がりを抑制すると考えている。これが実証できれば、単結晶を厚みに依らない高密度な光記憶素子として期待できる。

1.3 ジアリールエテン結晶の近接場光励起による ナノ光異性化経路の形成

本節では、1.1 節、1.2 節で述べた光近接場とジアリールエテンの特性をもとに、ジアリールエテン結晶表面を近接場光励起によって光異性化した際に想定しているナノスケールの光異性化について説明する。

1.3.1 ジアリールエテン結晶の近接場光異性化

1.2 節のジアリールエテン結晶の説明で、異性体の分子構造が互いに大きく異なる場合に結晶状態での光異性化が抑制されること、結晶状態で光異性化可能な場合であっても異性体の分子構造の差異によって結晶に歪みが生じることを述べた。これらから、結晶表面に近接場光励起による局所的な光異性化を加えると、異方的な歪みが結晶内に生じ、その歪みが周囲への均一な光異性化を妨げ、結晶の裏面へとマクロな距離にわたって光近接場の伝達による透明な分岐経路が形成されると考えた(図 1.3.1)。このように光異性化を抑制する結晶の歪みは、1.1 節で述べた光近接場のもつ大きな運動量によってもたらされる。

図 1.3.2 に、この仮定した経路形成プロセス、すなわち分岐の生成および選択について説明する。ジアリールエテン結晶はあらかじめ UV 光照射によって閉環体し均一に着色する。まず、図 1.3.2 (i) に示すように、結晶の一点を局所的に透明化し、透明化した分子箇所は黒矢印のように異方的に構造変化する。周囲の分子は赤矢印で示す押される力と、黄色矢印で示す引っ張られる力を受ける。この例では赤矢印方向の構造変化が比較的大きく、その歪みによる応力が大きい。それにより、周囲の×印で示した箇所の光異性化は強く抑制され、△印で示した箇所は弱く抑制される。これによって連鎖的に光異性化する候補として、抑制効果が弱い場所が選ばれ、選択枝の分岐が生まれる(図 1.3.2 (i) の△印の両隣)。さらに近接場光励起を行なうと、図 1.3.2 (ii) に示すように、不均一になった光異性化可能な領域の中で確率的に透明化が起こり、その選択から再び光異性化を抑制する箇所ができる。このような過程で近接場光励起を繰り返すと、図 1.3.2 (iii) のように、分岐した透明経路からなる光異性化経路が形成される。

上の説明で用いたこの構造変化の向きや大きさは分子によって様々であり、結晶構造の複雑さも分子による。

ここで、形成された光異性化経路上の近接場光伝達は、光周波数で振動する一連の光誘起局所偏光であり、さらに一連の異方的機械的歪みと関連している。このように電気的作用と機械的歪みの強く結合した非自明で特異な伝達の連鎖は、結晶の裏面に複雑な透過光近接場パターンをもたらすと予想される。さらに、近接場光励起の始点のわずかな変位に対してさえも、その透過パターンの急激な変化がみられると予想される。

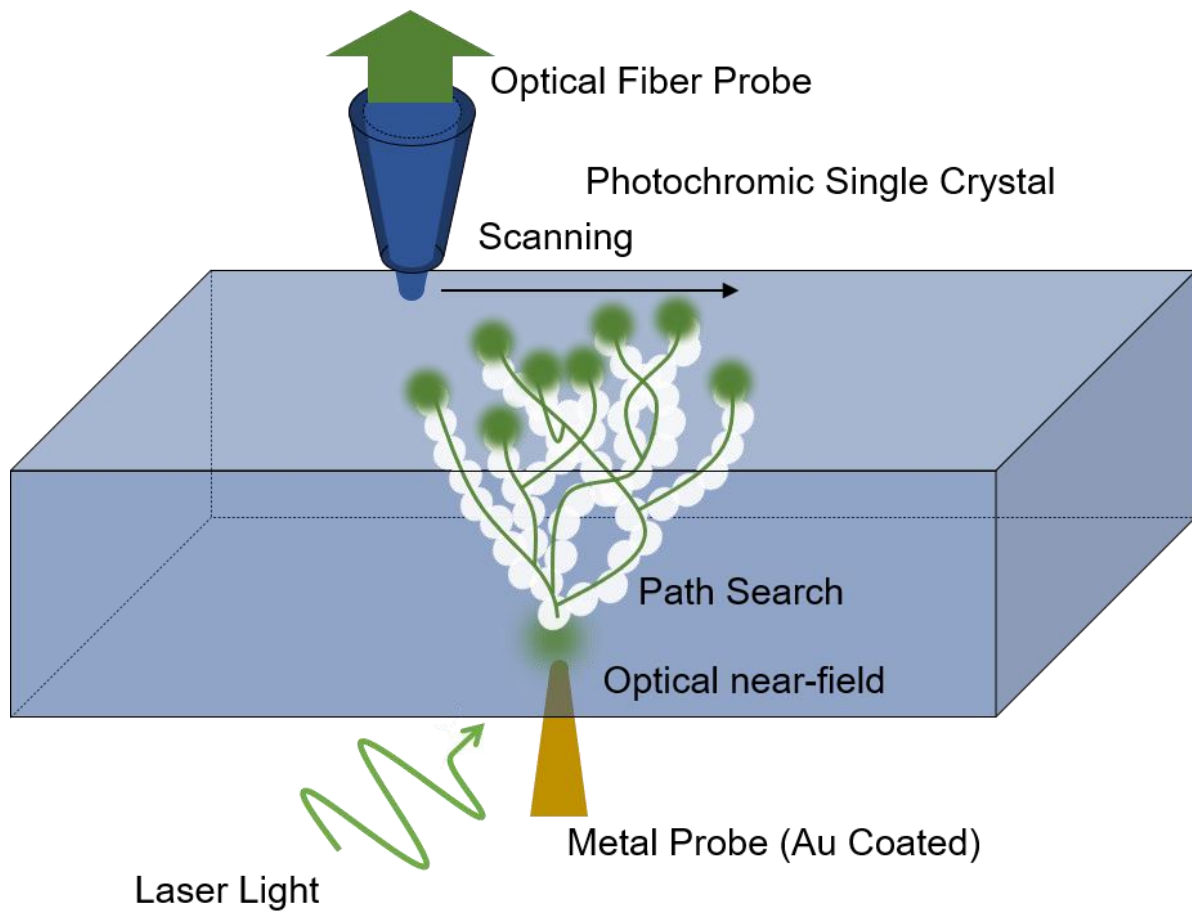


図 1.3.1 フォトクロミックジアリールエテン結晶の近接場光励起によるナノ光異性化経路形成とその計測モデル

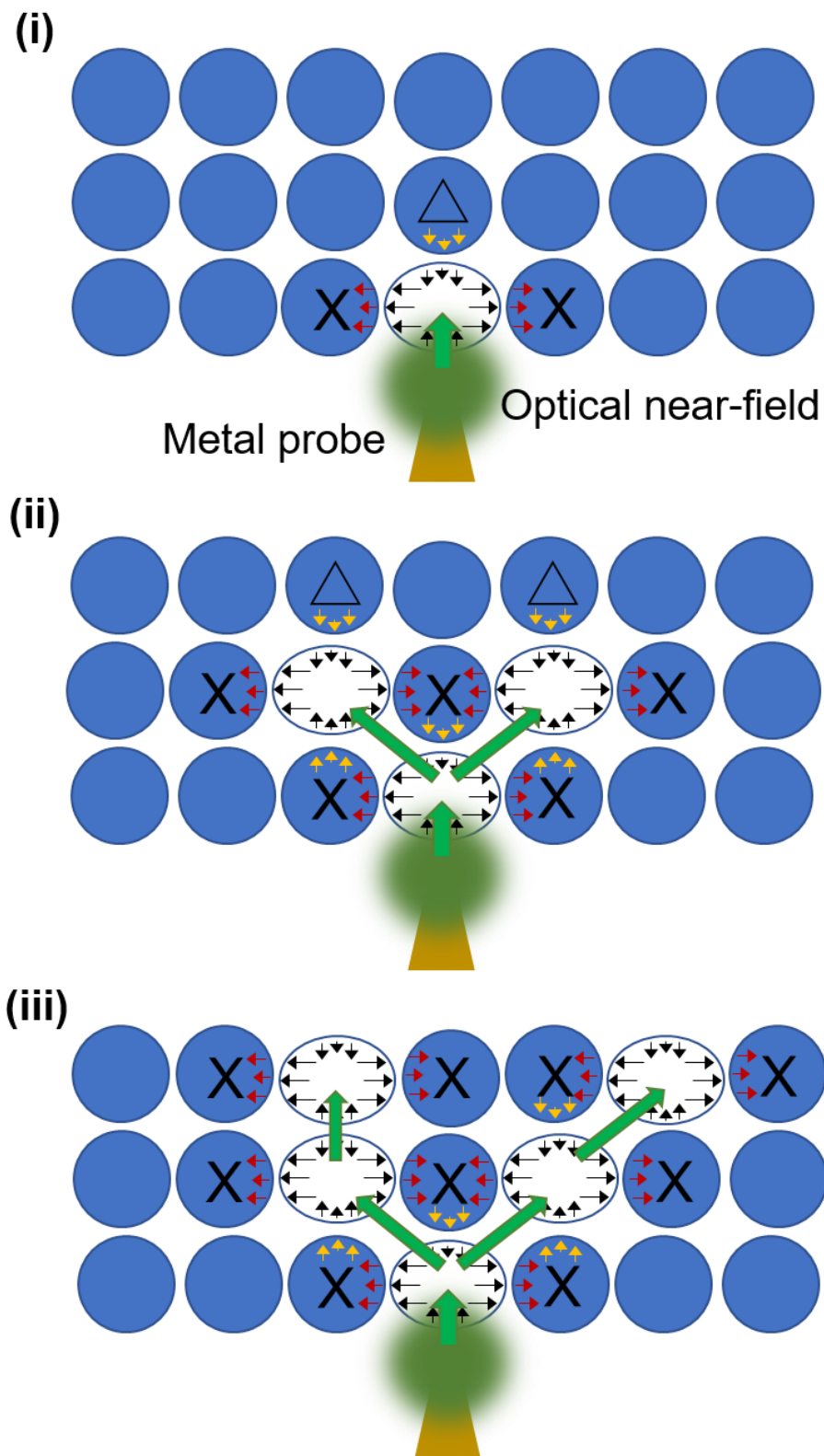


図 1.3.2 予想されるナノ光異性化経路の形成過程. 球で表した単位はそれぞれジアリールエテンの分子, あるいはナノスケールで光異性化する分子団を表し, 青色, 白色はそれぞれ閉環状態 (着色) と開環状態 (透明) を表す. 緑矢印は光近接場の伝達を表す.

1.3.2 ジアリアルエテン結晶の機能発現

次節で述べる自然知能における重要な物理過程は、分岐と多価性、そして選択と履歴である。前述したジアリアルエテン結晶の近接場光異性化は、結晶の異方的な構造変化によって生じる異方的歪みをもたらし、これによって結晶内に光異性化の抑制された個所ができ、ナノ光異性化の進行に分岐が生じる。この分岐した選択肢から光励起によって確率的な選択がなされる。そして結晶内で光異性化、歪み、分岐、光励起を繰り返すことで、複雑なナノ光異性化経路が形成される。結晶面での1点励起から、ナノ光異性化経路形成を経て、その経路を介した複雑な光近接場のパターンが与えられる。

次節では、ナノ光異性化経路が実現すると考えている自然知能について、その基本モデルとしてのアメーバコンピューティングについて述べる。さらに、上述したナノ光異性化パターンと、単一光子の意思決定やレーザーカオスの関係について述べる。

1.4 自然知能とナノ光機能

自然現象を利用して知能を見出す構造を自然知能と呼ぶ。ここで自然現象とは、ある法則に従って自発的に進行する現象を示しており、つまり傍から見れば確率的で揺らいでいるような、非自明な状態を意味している。では知能とは何か。広義の意味を持つが、ひとつ挙げるとすれば、「良いもの」と「そうでないもの」があったとき、「良いもの」を見極めていくことである。つまり学習や探索を行なうことを知能的であると言える。

近年では、物理プロセスに学習や探索といった知的機能を見出し、組合せ爆発を示す計算困難な問題の解決への応用を目指した自然知能の研究が行われている。本節ではその自然知能の例として、アメーバコンピューティングや単一光子による意思決定を紹介し、その基本的な機能構造について述べた上で、本研究で期待する近接場光相互作用を基としたナノ光機能について述べる。

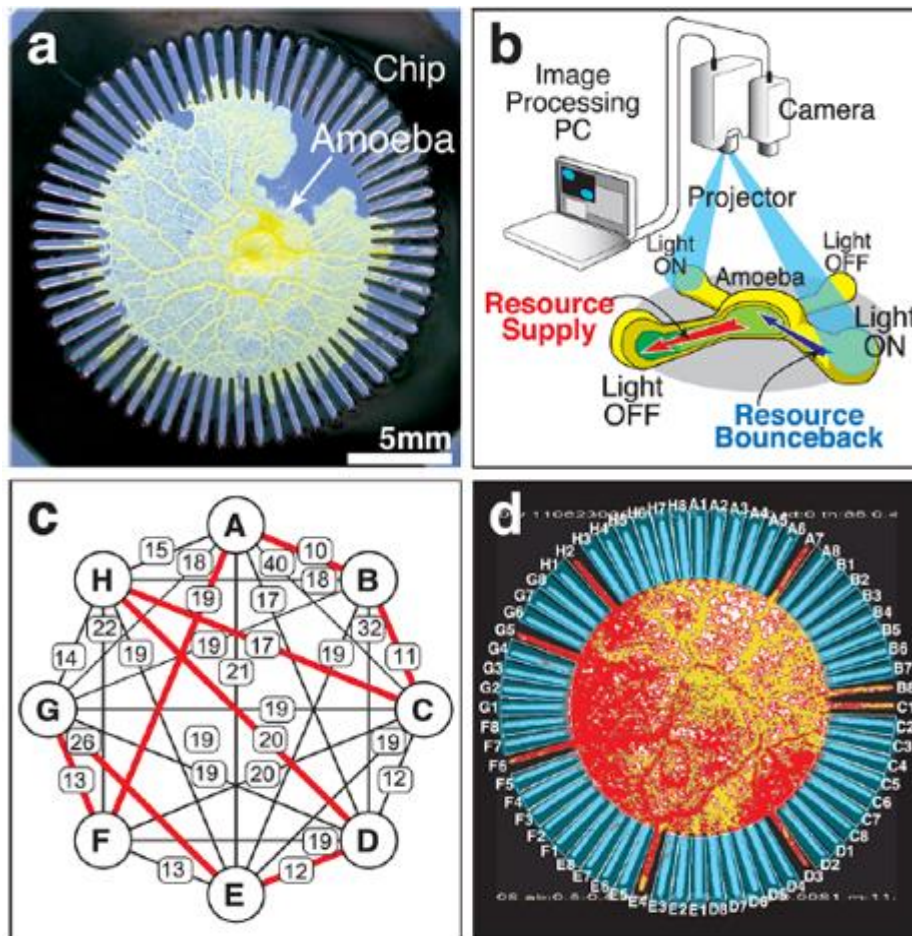
1.4.1 アメーバコンピューティング

真性粘菌変形体は単細胞のアメーバ生物である。アメーバは細胞外質と原形質から成り、周期的に収縮と弛緩を繰り返し、その収縮・弛緩に応じて原形質が流動する。さらにアメーバは効率的な栄養吸収のために伸縮によって足を延ばすが、周期的な収縮・弛緩と原形質流動による時空間ダイナミクスを通じて、効率的な栄養吸収を行なっている。またアメーバは光を嫌う性質を持つ。ここで重要なのが、たとえ光が当たる場所であっても、栄養吸収を効率化するために、ときには足を延ばすということである。こ

ういったアメーバの性質を利用して、2007年に青野らによって巡回セールスマン問題を解けることが実証された。その実験システムをアメーバコンピューティングという [29]。ここで巡回セールスマン問題とは、 n 個の都市があるとき、セールスマンが全ての都市を訪問する際に、最短距離になる経路を探索する組合せ最適化問題である。

アメーバコンピューティングの実験システムを図 1.4.1 に示す。アメーバの周囲には放射状の複数の障壁構造があり、アメーバは栄養吸収するためにその溝へと足を伸ばす (図 1.4.1 a)。溝にはそれぞれ光照射できるようになっており、光を嫌うアメーバは光照射された溝へは足を伸ばしにくくなる (図 1.4.1 b)。溝はそれぞれ 8 つの都市を訪れる順番に割り当てられ (図 1.4.1. c)、アメーバが伸ばした 8 つの足によって巡回経路が決定される。一度訪れた都市を再び訪れる、同じ順番に複数の都市を訪れる、という場合には強く光が照射され、また経路の長さにも応じて光の照射強度が変化する。このように光を用いてアメーバにダメ出しを繰り返すことで、最終的にアメーバの足は最短経路を示す。

アメーバコンピューティングからみる自然知能の構造は、生体系という複雑な系に巡回セールスマン問題という複雑な問題を関連付けることである。生体系の非自明な動きは系全体に波及し、関連付けされた問題に応じた価値観によってダメ出しが行われる。1.1.4 節で説明した近接場光相互作用による非局所応答は、物質間がそれぞれ相関を持ち、物質間と検出器との結合の強さによってその出力を制御できる。実際に青野らは、近接場光相互作用でつながった量子ドット間の光励起エネルギーの移動によって、アメーバコンピューティングを量子ドットというナノ構造へ適応させることに成功している [2]。本研究においてアメーバコンピューティングの構造は、ナノ光異性化経路が自然知能を実現するための一つのモデルとなる。1.4.2, 1.4.3 節では、自然知能の例を紹介し、ナノ光異性化経路が実現し得る優位な点を述べる。



引用 : M. Aono, M. Naruse, S. Kim, M. Wakabayashi, H. Hori, M. Ohtsu, and M. Hara, “Amoeba-Inspired Nanoarchitectonic Computing: Solving Intractable Computational Problems Using Nanoscale Photoexcitation Transfer Dynamics,” *Langmuir*, 29, 7557-7564, (2013) [2]

図 1.4.1 アメーバコンピューティング

- (a)アメーバと障壁構造 (b)光照射システム (c)8 都市間の移動経路
(d)64 本の障壁構造の溝を c の経路に対応させたもの

1.4.2 単一光子による意思決定

2015 年に成瀬らによって発表された単一光子による意思決定とは、報酬最大化を目的としたバンディット問題を、単一光子を利用して解いた実験である [3]。バンディット問題について説明する。当たり確率の未知な複数のスロットマシンがあるとき、報酬を最大化するには最も当たり確率の高いスロットマシン (Good Machine) を回し続ける必要がある。しかし、Good Machine を判別するには当たり確率の低いスロ

トマシーン (Bad Machine) も回す必要がある。その際のスロットの外れは報酬のロスとなる。つまりバンディット問題とは、Good Machine を、なるべく少ない試行回数で判別し、報酬を最大化する問題である。単一光子による意思決定では、その当たり確率が未知なスロットマシン 2 台を選ぶ過程を、光子が PBS (偏光ビームスプリッター, Polarizing Beam Splitter) で反射または透過されることに対応させてスロットマシンを回し、Good Machine を判別する実験である。

単一光子による意思決定の実験の概略図を図 1.4.2 に示す。生成された単一光子は偏光板を通り、PBS で反射または透過し、その確率は偏光度が 45° のとき互いに等しい。PBS を通った光子は、その先に接続された検出器によって検出され、それぞれの検出器はスロットマシン A, B に対応し、光子を検出した方のスロットマシンを回す。そしてスロットマシンが当たりであればそのスロットマシンをより選びやすくなるように、PBS 前段の偏光板を少し回転させる。例えば PBS の透過した先に繋がれたスロットマシン B が選ばれ、当たりだった場合、PBS でより透過しやすくなるように偏光板を 90° に近づける。それを繰り返すうちに偏光板は 0° と 90° のどちらかへ傾いていき、Good Machine を判別する。

偏光板の傾きを PA とすると、スロットマシンを t 回まわした後の偏光板の角度は次式のように表される。

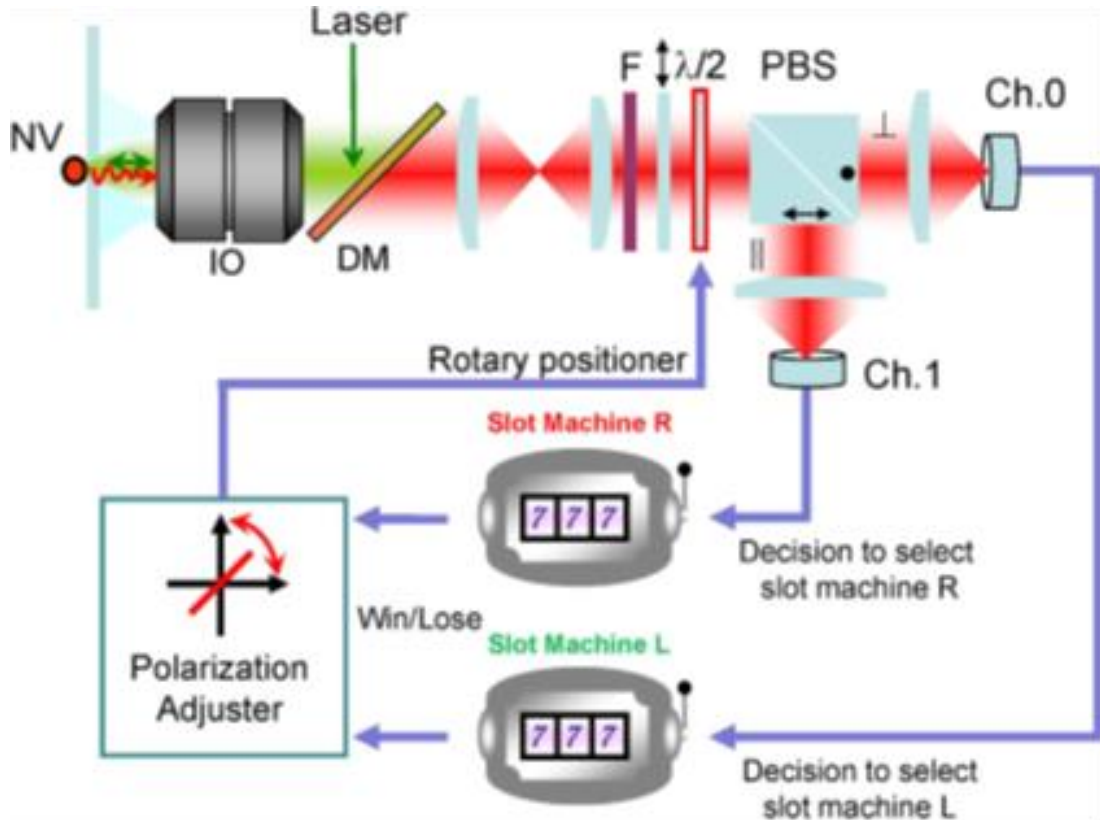
$$PA(t+1) = \pm\Delta + PA_0 + \alpha[PA(t) - PA_0] \quad (1.4.1)$$

ここで Δ は偏光板を回す角度、 PA_0 は偏光板の角度の初期値である。 $PA(t) - PA_0$ は現在の偏光板の角度から初期値の差分を表しており、その係数の α は現在値 (これまでの試行の結果) を次の値にどれだけ影響させるかを定める係数であるという意味で忘却パラメータと呼ばれる。この α は Good Machine の判別する上で偏光板の角度の収束・応答速度に寄与している。

また、PBS の反射・透過からわかるように、片方のスロットマシンを選択する確率を上げるともう片方を選択する確率が減少する。このようなアルゴリズムは綱引きモデル (tug-of-war) と呼ばれる。

単一光子による意思決定の要点は、光子が PBS によって透過・反射という分岐が生まれ、光の量子性に基づく揺らぎの結果そのいずれかを選択することであり、さらにその揺らぎを偏光板で制御することにある。物理プロセスを利用した知的機能である自然知能を実現する上で、このような分岐と選択が重要な役割を担い、それによって生まれる多価性を揺らぎの制御によって扱うことが重要になる。

ナノ光異性化経路において経路の一つ一つに分岐が 1 つの PBS に相当し、また経路内の光近接場の伝搬が透過・反射に相当することから、ナノ光異性化経路は図 1.4.3 のような PBS を多段にしたトーナメント構造を持った分岐・選択構造となり、より高度な意思決定をナノスケールで実現できると考えられる。



引用 : M. Naruse, M. Berthel, A. Drezet, S. Huant, M. Aono, H. Hori and S. Kim ,
 “Single-photon decision maker,” Scientific Reports, 5:13253 (2015) [3]

図 1.4.2 単一光子の意思決定

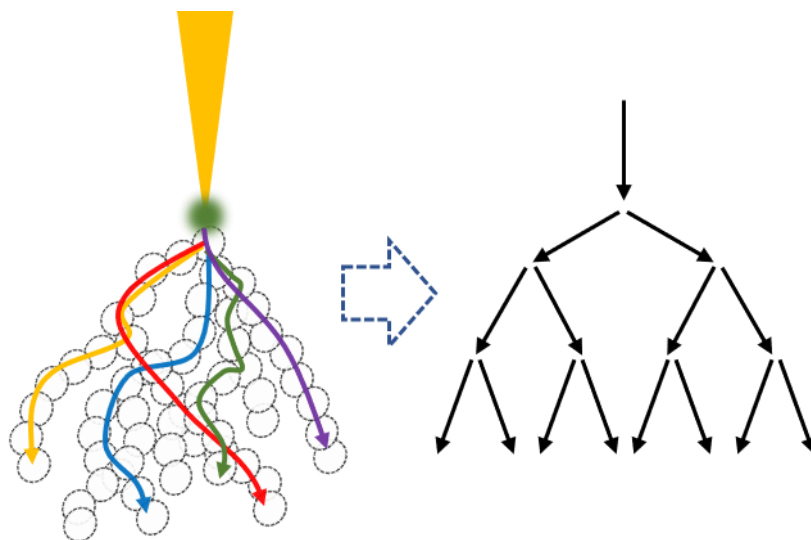


図 1.4.3 ナノ光異性化経路のトーナメント構造.
 右の分岐点が単一光子の意思決定における PBS に相当する

1.4.3 レーザーカオス

半導体レーザーは戻り光によってコヒーレンスが乱されることで出力が不安定になる (図 1.4.4). この光強度のゆらぎはカオス的になるため, このような現象はレーザーカオスと呼ばれ, 複雑系フォトンクスという分野として知られている. レーザーカオスは, 光の高速性とカオスという乱数性から, 超高速の乱数生成器としても用いられている [30]. また性質の良い乱数として活用されており, 1.3.2 節で紹介したバンディット問題を, 光強度の値に閾値をとり, その上下によってスロットマシンを引くことに対応させ, スロットの結果によって閾値を上下させることで解き, 超高速意思決定に成功した [31].

レーザーカオスは光強度の複雑な振動という 1 次元の時系列情報を持つのに対し, ナノ光異性化は近接場光強度の複雑な面パターンという 2 次元の時系列情報を持つ. 2 次元は番号と順位など, 関係性の基本構造であり, パラメータの豊富さにも対応すると考えられ, 例えば多本腕バンディット問題において, スロットマシンの順位付けまで行なうなど, 機能の多様化ができると考えられる.

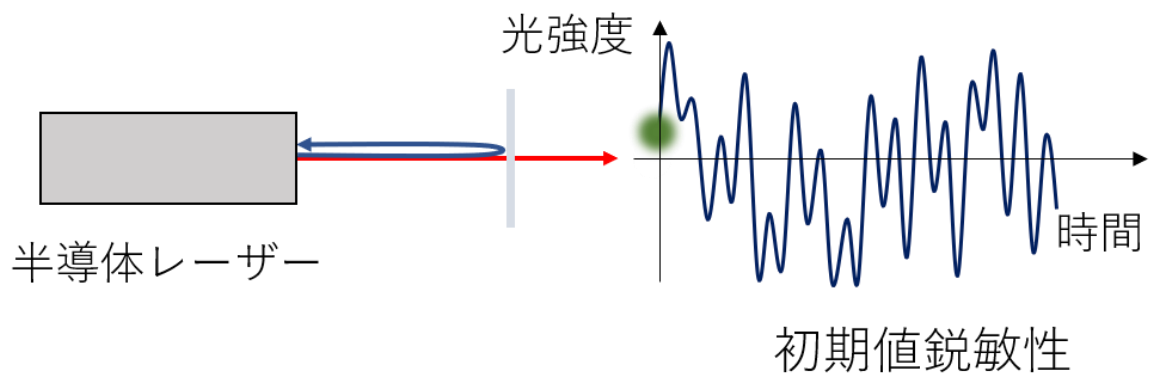


図 1.4.4 レーザーカオス

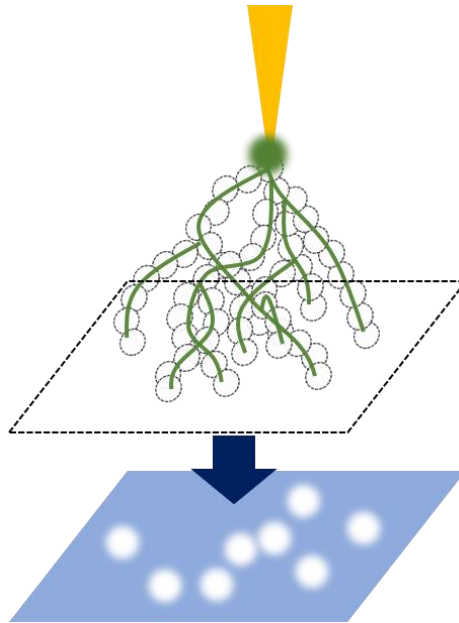


図 1.4.5 ナノ光異性化経路が生む複雑な近接場光 2次元パターン

1.4.4 ナノ光機能による自然知能の実現

ナノ光異性化経路において、光近接場は近接場光相互作用を介して伝達される。その伝達過程は経路全体に相関を持つため、新奇機能の実現が期待できる。ナノ光異性化経路に期待される機能として、1.4.2 節では単一光子による意思決定を例に挙げ、PBS による光子の反射・透過が経路の分岐に相当し、ナノメートルスケールの PBS を多段にしたような、より高度な意思決定を実現する可能性を述べた。また 1.4.3 節ではレーザーカオスを例に挙げ、複雑な 1次元時系列情報を 2次元に拡張した複雑さを実現する可能性を述べた。

さらにその経路形成過程における結晶内の歪みが履歴記憶構造として機能することで、アメーバの時空間ダイナミクスのような、より複雑な機能の実現を期待している。

1.5 本論文の目的と構成

本論文では、様々な機能利用が期待されるナノ光異性化経路の形成過程の実証を目指す。実証のポイントは、まず結晶内の歪みが光異性化を抑制するかという点、次に重要なのは、ナノ光異性化の進行が分岐を伴うかという点である。前者は、ジアリアルエテン結晶表面での近接場光励起によって光近接場サイズの光異性化を観測することで

実証する。後者は、ジアリールエテン結晶表面での1点近接場光励起によって、結晶裏面にその光近接場サイズの複雑な近接場光分布ができることを観測することで実証する。

2章では原子間力顕微鏡（AFM）を用いた実験で、ジアリールエテン結晶表面のナノスケールの光異性化を観測した実験について述べる。これは、異性化による分子サイズの変化が通常よりも大きい6員環構造を持つジアリールエテンを用いることで、ナノスケールの光異性化を結晶表面の形状変化として捉えた。3章では試料に対して上下に2つのプローブを配した機構をもつ上下ダブルプローブSNOMを開発し、それを用いて上面で一点励起した際に下面にできる近接場光分布を観測した実験について述べる。4章では、これらの実験のまとめと今後の展望について述べる。

第2章

フォトクロミック結晶表面におけるナノ光異性化の観測

1.3 節で推察したジアリールエテン結晶の近接場光異性化によって進行するナノ光異性化経路は、光異性化とそれに伴う構造変化による複雑な過程によって形成される。本章では、分子変形による結晶内の歪みをもたらす光異性化の抑制効果を実証することを目的とする。

1.2.2 節で紹介したように、フォトクロミック分子を混ぜた薄いフィルムに近接場光励起を行なった実験では、フィルム中の光の拡散によって厚さ 1.5 μm 程度のとき光異性化のサイズは約 1 μm と報告されており、フィルム厚を数百 nm まで薄くすることでようやく直径 100 nm 程度の光異性化サイズが観測された [28]。一方、結晶表面での近接場光励起では、光異性化に伴う構造変化をもたらす歪みによって周囲への光異性化が抑制され、より小さいサイズでの光異性化が観測できると推察している。これは、光近接場のもつ大きな波数由来の大きな運動量によって、光異性化を抑制するだけの大きい歪みを生じさせることにより可能となる。十分な膜厚をもつ結晶の表面で近接場光励起サイズ程度の光異性化を観測できれば、歪みによる光異性化の抑制効果の実証となり、ナノ光異性化経路の素過程理解の基礎となると考えた。

本章では、ナノ光異性化を結晶表面の形状変化として原子間力顕微鏡法 (AFM) により観測することを目指した。さらに、歪みによって光異性化が保たれることで高い集積性を持つことを確認するため、波長以下の領域にアルファベットパターンを描写する実験を行なった。また、試料の全体的な近接場光励起によって、その描写したアルファベットパターンを消去する過程を観測し、一様な消去過程ではなく、文字の特徴が少しずつ失われていく過程を確認した。これは、フォトクロミック結晶のナノ光異性化の動的履歴記憶機能を示している。

2.1 AFM を用いた光異性化の観測方法

2.1.1 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM)とは, 物質同士が近接した際に顕著になる原子間力を利用した走査型プローブ顕微鏡のひとつである. 今回使用する AFM は光てこ方式と呼ばれる方法で, 試料-探針間の原子間力をレーザー光によって検出する方法である. 図 2.1.1 に原理を示す. 一端が固定されもう一端に探針が取り付けられたカンチレバー, カンチレバーの背面に光を照射するレーザー, カンチレバーから反射したレーザー光を複数のフォトダイオードによって位置検出する PSD (Position Sensitive Device)から構成される. カンチレバーのたわみ Δz はレーザー光の反射検出位置の変化 L に拡大され, 精度良く検出される. カンチレバーが試料表面で探針-試料表面間に働く原子間力によってたわむ様子を図 2.1.2 に示す. カンチレバーをピエゾによって振動させながら試料表面に近づけていく. (i)は探針と表面が離れた状態であり, 探針が表面に近づいていくと, (ii)のように探針と表面が接触し, カンチレバーに反りが生じる. 表面から探針が離れるとき探針-表面間の原子間力によってカンチレバーが引っ張られ, たわみが生じる. このたわみを一定になるようにカンチレバーの高さを調節することで, 試料表面の形状を観測することができる.

本実験では Bruker 社製の AFM (Bruker, Dimension Icon) を用いて行う. 使用するカンチレバーは RTESPA-300 (Bruker, Tip radius: ~ 8 nm, Spring constant of the cantilever: ~ 40 N/m, Resistivity: ~ 0.01 – 0.025 Ω cm)である. アンチモンがドーピングされているため比較的高い導電率をもっている.

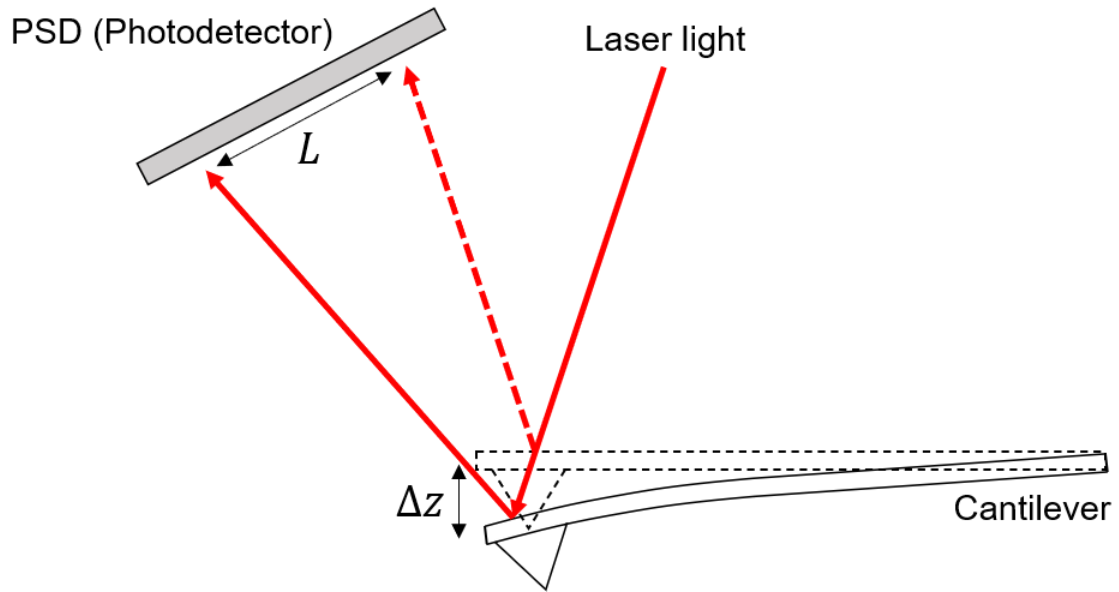


図 2.1.1 光てこの原理

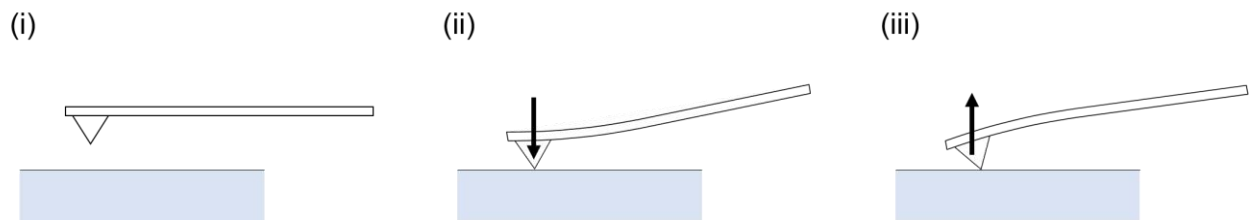


図 2.1.2 試料表面でのカンチレバーの様子

(i) 試料表面から離れている状態 (ii) 探針が試料に押し付けられた状態 (iii) 試料から離れる際に原子間力によって探針が引っ張られている状態

2.1.2 使用するサンプル

光異性化を結晶の形状変化として捉えるため、ジアリールエテンの中でも比較的分子構造変化の大きい、エタン部にペルフルオロシクロヘキサン環という6員環構造を有するジアリールエテン 1,2-bis(2-methylbenzothiophen-3-yl)perfluorocyclohexene [25, 26]を試料として用いた(図 2.1.3 a 参照)。この分子は龍谷大学 内田研究室より提供頂いたものであり、内田研究室独自の分子である。この分子の溶液中における吸収スペクトルを図 2.1.3 b に示す。黒線は開環体状態、紫破線は閉環体状態の吸収スペクトルを示し、それぞれの吸収スペクトルのピーク波長は 298 nm, 518 nm である。また、図 2.1.4 にこの分子の合成手順を示す。

本実験には図 2.1.5 のような昇華法によって作製された結晶を用いる。昇華の手順は、スライドガラスで図 2.1.5 に示したようなやぐらを組み、間の 26×26×1.2 mm のスペースに 1.0 mg の DAE-1o の粉末を入れ、そしてガラスをホットプレート上で温度 138°C まで加熱していく。詳しい昇温手順は以下の通りである。

- ・ 室温 (20°C) から 40°C まで 3 分 30 秒かけて上昇
- ・ 40°C から 50°C まで 2 分 30 秒かけて上昇
- ・ 50°C の状態で 2 分間保持
- ・ 50°C から 100°C まで 10 分かけて上昇
- ・ 100°C の状態で 5 分間保持
- ・ 100°C から 138°C まで 24 分 52 秒かけて上昇
- ・ 138°C の状態で 90 分保持

上記の手順で作製される結晶は、ガラス面に沿って成長した薄片結晶(図 2.1.5 の A)、ガラス面に沿って成長した中空結晶(図 2.1.5 の B)、ガラス面から上方向に立って成長した中空結晶(図 2.1.5 の C)と棒状結晶(図 2.1.5 の D)の4種類になる。本実験では表面観察のしやすさから A の薄片結晶を用いる。

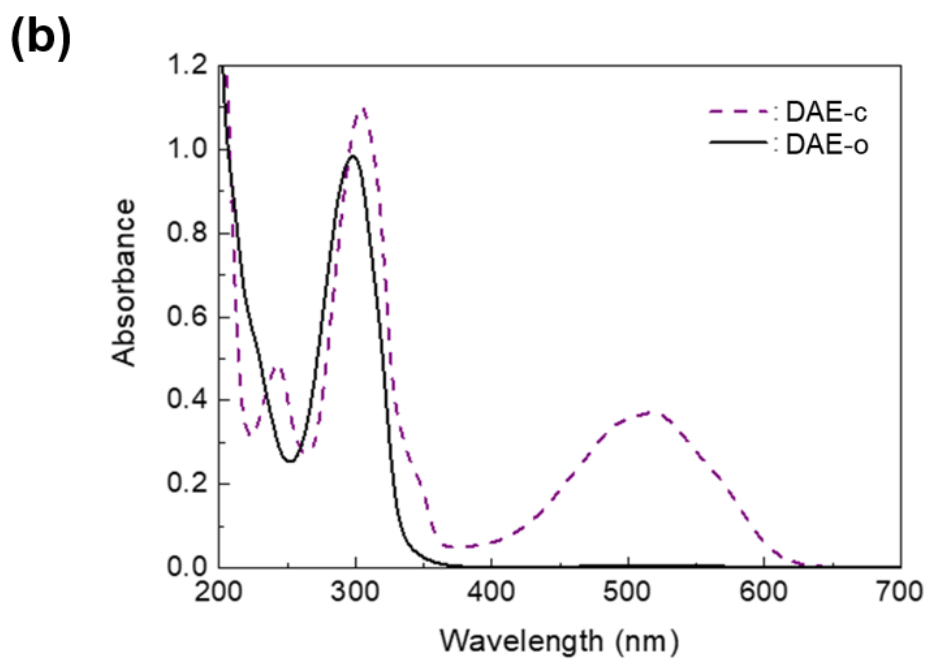
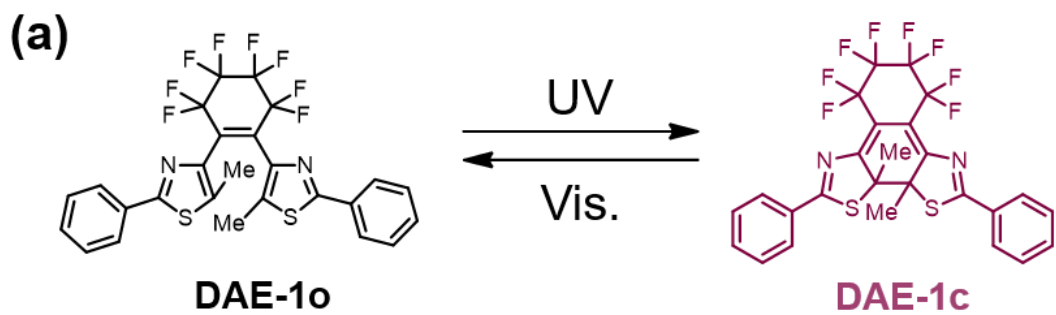
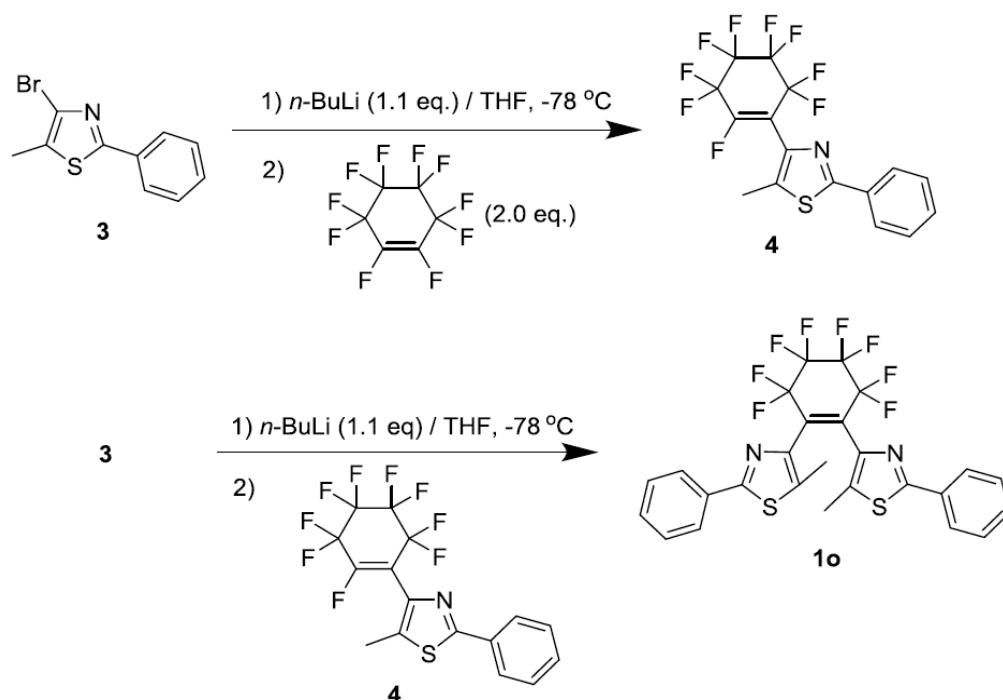


図 2.1.3 ペルフルオロシクロヘキサン環を有するジアリールエテン
 (a)分子構造 (b)へキサン溶液中での吸収スペクトル
 [龍谷大学 内田欣吾教授より提供頂いた]



引用 : E. Hatano, M. Morimoto, K. Hyodo, N. Yasuda, S. Yokojima, S. Nakamura, and K. Uchida, "Photosalt Effect of a Diarylethene with a Perfluorocyclohexene Ring," *Chemistry A European Journal*, Vol. 22, 12680-12683 (2016) [25]

図 2.1.4 ペルフルオロシクロヘキサン環を有するジアリールエテンの合成手順

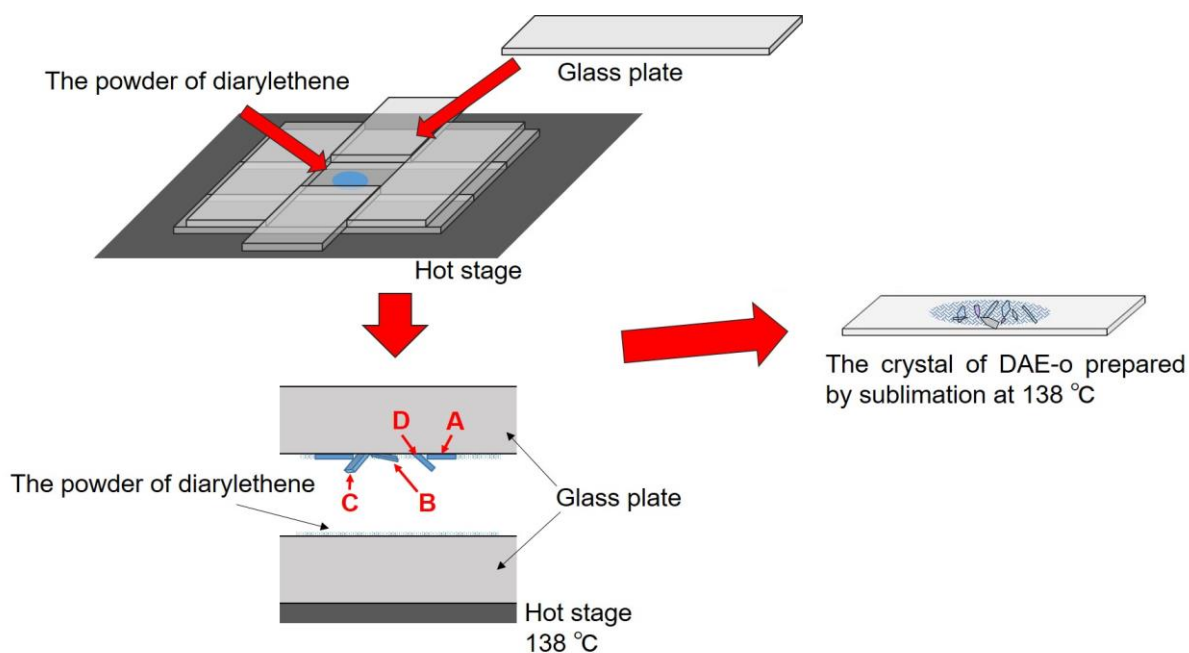


図 2.1.5 昇華法による薄片結晶の作製

次に X 線回折 (Bruker AXS, D8 QUEST) によって得られた DAE-1o 結晶の各パラメータを表 2.1.1 に示し, 分子充填の三次元模式図を図 2.1.6 に示す. また吸収スペクトルを図 2.1.7 に示す. 結晶状態の吸収は溶液中に比べ, 長波長側にブロードなスペクトルを持つ.

注意したいのは, ここで得られた結晶は開環体状態 (DAE-1o) の状態で成長した開環体結晶であるということである. 本実験では, 局所光励起を行なう前に, 試料を紫外線 (UV) 照射によってジアリールエテンの開環体 (DAE-1o) から閉環体 (DAE-1c) に光異性化しており, 後述する局所的な光異性化実験は, 結晶表面上の DAE-1c (着色状態) から DAE-1o (非着色状態) への異性化を行なっている. つまり, DAE-1o 結晶を全体的に着色させた, いわば緊張状態の結晶に対して局所的な光異性化を行なっている.

表2.1.1 昇華法で作製したDAE-1o結晶の各パラメータ

	DAE-1o	DAE-1o UV (after 400 nm light irradiation for 5 min)
formula	C ₂₆ H ₁₆ F ₈ N ₂ S ₂	C ₂₆ H ₁₆ F ₈ N ₂ S ₂
formula weight	572.53	572.53
<i>T</i> / K	93(2)	93(2)
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	13.3855(4)	13.4391(6)
<i>b</i> / Å	25.1206(9)	25.2408(14)
<i>c</i> / Å	14.7089(5)	14.6414(8)
α / °	90	90
β / °	97.3991(10)	97.8337(16)
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	4904.7(3)	4920.2(4)
<i>Z</i>	8	8
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0318	0.0587
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0418	0.0798
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0742	0.1423
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0793	0.1536
CCDC No.	1453359	1476101

[龍谷大学 内田欣吾教授より提供頂いた]

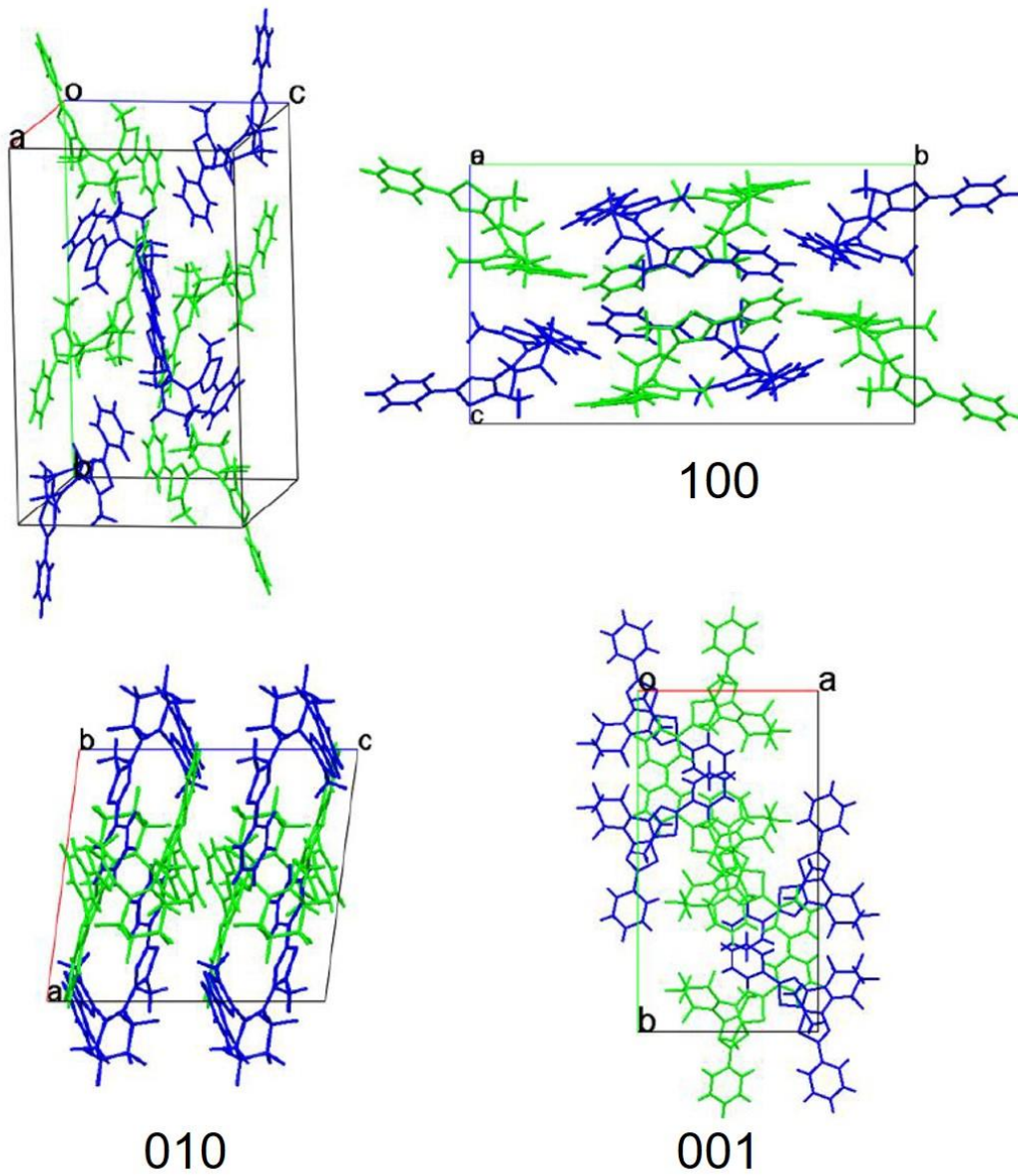


図 2.1.6 DAE-1o 結晶の結晶構造 [龍谷大学 内田欣吾教授より提供頂いた]

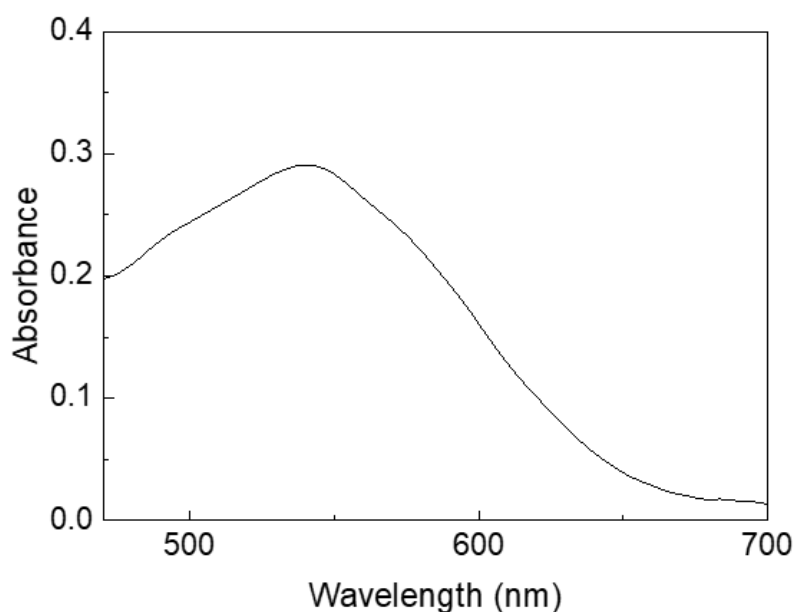
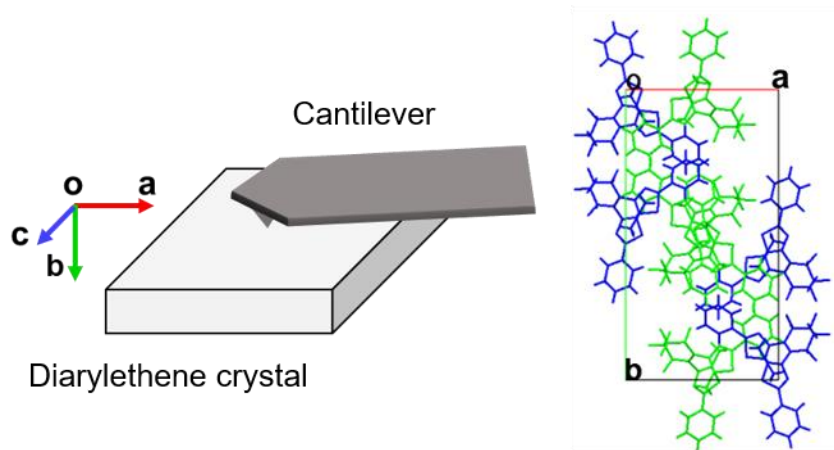


図 2.1.7 DAE-1o 結晶の吸収スペクトル [龍谷大学 内田欣吾教授より提供頂いた]

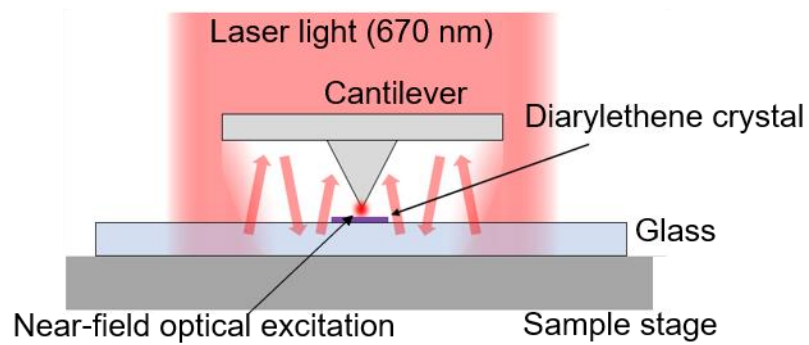
2.1.3 ナノ光異性化の観測方法

結晶軸と観察面との対応関係を図 2.1.8 a に示す. フォトクロミック結晶の局所的な光アドレッシングには, 2.1.1 節で説明した光てこ式 AFM を使用している. カンチレバーには光てこ用のレーザー光 (波長: 670 nm, 強度: 1 mW) が照射されており, そのレーザー光がプローブ先端で局所的に増強して光近接場を発生させている (図 2.1.8 b 参照). 増強度は 1.1.4 節で述べたように, およそ 10-20 倍程度である. プローブ先端付近のフォトクロミック分子は光近接場によって励起される. 光異性化は分子構造の変化を伴うので, 結晶表面形状は光異性化領域に比例してわずかに変化する (図 2.1.8 c 参照). 結晶表面上の 1 点にプローブ先端を数秒から 1 分の間近づけた後, AFM を用いて表面を観察する. 表 2.1.1 より, 透明化によって b 軸方向は収縮するため, 表面に生じた凹部を観察することによって, その励起点付近の分子の局所光異性化を捉えた.

(a)



(b)



(c)

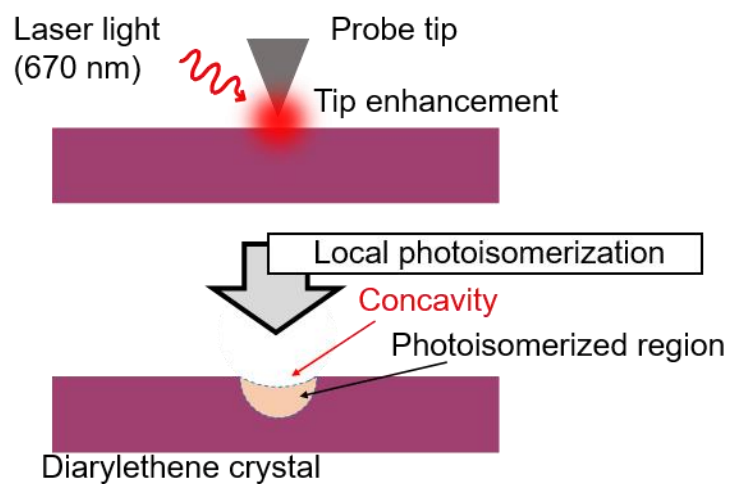


図 2.1.8 ナノ光異性化の観測方法 (a)結晶軸と観測面の関係 (b)カンチレバーの下に回り込むレーザー光による局所光励起 (c)光異性化による結晶表面の形状変化

2.2 ナノ光異性化の観測

2.2.1 ナノ光異性化の結晶内での広がり

UV 光源 (Electro-Lite, Bondwand 社, 波長: ~ 365 nm, 強度: ~ 10 mW/cm²) を用いた 400 秒間の UV 光照射によって着色された結晶表面の光学顕微鏡像を図 2.2.1 a, および AFM 像を図 2.2.1 b に示す。

AFM 計測の条件は以下の通りである。スキャン範囲は $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, 解像度は $256\ \text{px} \times 256\ \text{px}$ ($7.8\ \text{nm}/\text{px}$), 走査速度は $4\ \mu\text{m}/\text{s}$ 。局所光励起を行なうために, プローブ先端をスキャン領域の中心付近に 60 秒間近づけた。それから再び表面を観察して局所的励起の影響を調べた。

図 2.2.1 c に得られた AFM 像を示す。図の中心付近, すなわちプローブ先端の光近接場を 60 秒作用させた位置に凹みが生じた。凹みの中心を通る表面構造のラインプロファイルを図 2.2.1 d に示す。凹みは, 面内直径約 400 nm (半値全幅 (FWHM): 約 230 nm) および深さ 11 nm であった。また, 結晶作製直後のほぼ無色の試料について同じ実験手順を行なったとき, このような形状変化は観察されなかった。よって, 局所的な DAE-1c から DAE-1o への光異性化による分子構造変化によって生じた凹みであるといえる。

2.1.3 節で述べたように, 膨張した着色状態 (DAE-1c) から無色状態 (DAE-1o) への光異性化による結晶表面の収縮は, 凹みが形成された実験結果とよく一致しているが, 凹みの直径は光近接場サイズよりも大きい光波長サイズとなった。これは先端での光近接場が, 針先端下の結晶内部へと拡張された透明部分を近接場光源としてナノメートルスケールの偏光モードを励起し, これによって結晶表面のさらに下の部分まで光異性化したためと推測した。

この実験で使用したジアリールエテン分子の長軸方向の大きさは, 閉環体と開環体のときで 5.8 % 変化する [25]。対して 3 章で使用する変形の大きくない分子では 1.4% 程度である [32]。分子の長軸方向は結晶表面に対しておよそ垂直方向であるので, この実験での光異性化 (DAE-1c \rightarrow DAE-1o) による表面形状が 1.4-5.8 % とし, 凹みの深さは光異性化領域の深さに比例すると, およそ 190-780 nm まで光異性化が進行したと考えられる。

この実験により, AFM プローブの先端で近接場光励起により, 結晶表面に凹みが形成され, それは分子変形の方法から光異性化によるものであることを示した。次節では, より小さな光異性化サイズを観測するため, ナノ光異性化の結晶内への進行プロセスの推察を基に初期の着色量を少なくした実験を報告する。

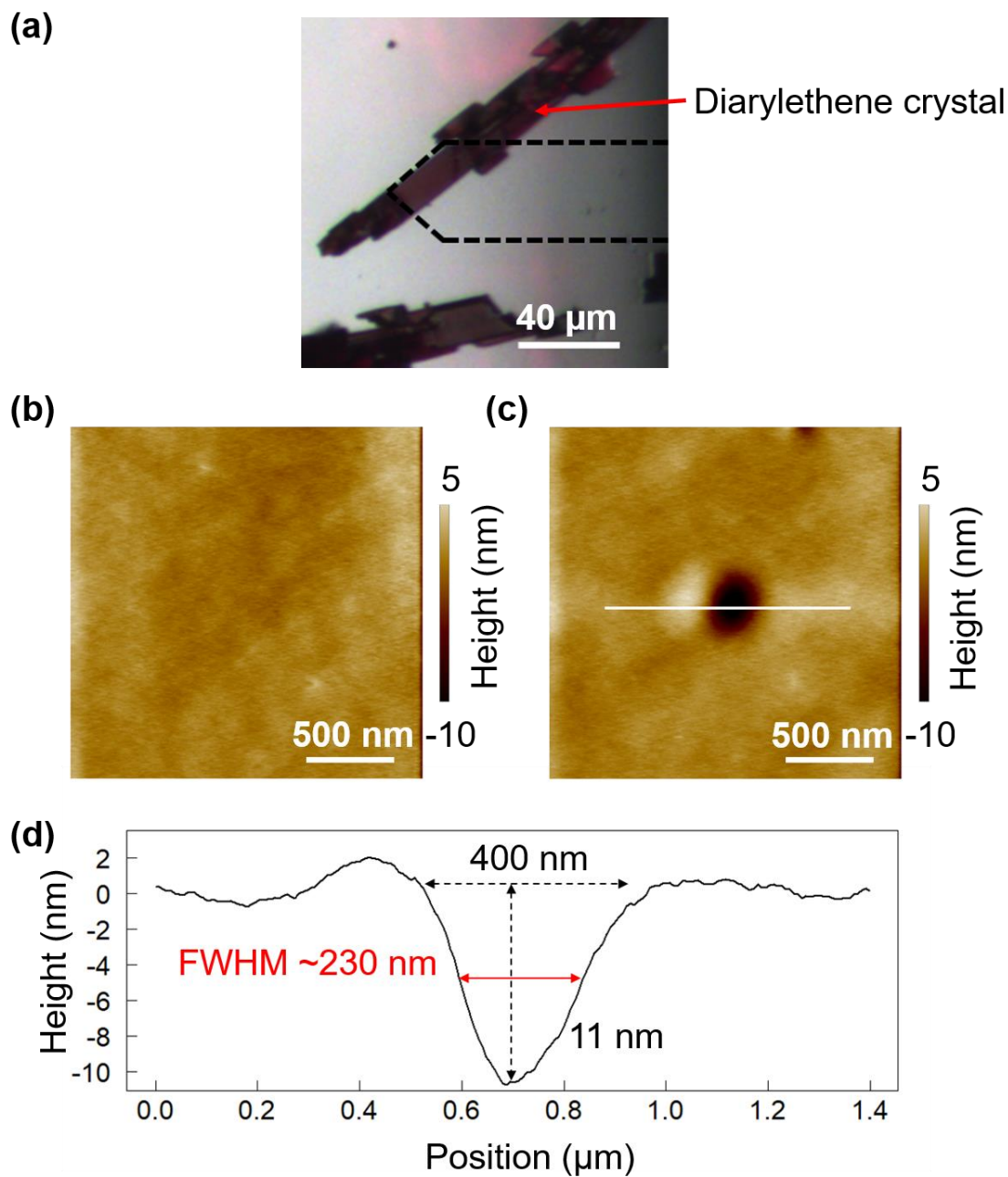


図 2.2.1 十分着色させた状態でのナノ光異性化実験 (a)AFM 計測前の着色した結晶の光学顕微鏡像 (b)着色状態の結晶表面の AFM 像 (c)中心を局所励起した結晶表面の AFM 像 (d) c で示した白線のラインプロファイル

2.2.2 ナノ光異性化の観測

より小さな領域での光異性化を達成するために、我々は結晶の着色量の初期条件を再設定した。前節で述べたように、最初に試料全体が着色されているので、局所励起による脱色が結晶内部まで進行し、その結果、光近接場のサイズよりも大きい凹みが形成された。我々は、結晶表面ごく近傍のみを着色することが DAE-1c から DAE-1o への局所光異性化の観測に有効であると考え、それによって局所的に誘起された近接場光励起の素過程観察が可能になると考えた。

蛍光灯を用いた弱い UV 照射によって表面をわずかに着色された結晶の光学顕微鏡画像を図 2.2.2 a に示す。近接場光励起のためにプローブ先端を結晶表面上に 30 秒間置いた。図 2.2.2 b の AFM 像から、表面の小さな凹みがはっきりとわかる。AFM 計測の条件は、スキャン領域 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ 、走査分解能 $256 \text{ px} \times 256 \text{ px}$ ($1.9 \text{ nm} / \text{px}$)、走査速度 $1 \mu\text{m} / \text{s}$ である。

凹み付近のラインプロファイルは図 3.4 c に示す。凹みは面内直径約 32 nm (FWHM: 約 15 nm)、深さ約 1.5 nm であった。この凹み量は、長時間着色したサンプルで観察された凹みの約 $1/10$ であった。

図 2.2.3 に概略的に示すように、近接場光励起によって集合的に光異性化した分子は水平方向に膨張し、その膨張による機械的歪みは周囲の分子の光異性化を抑制すると考えられる。すなわち脱色領域の広がりを抑制することで、このナノメートルスケールの小さい凹みが観測できたといえる。

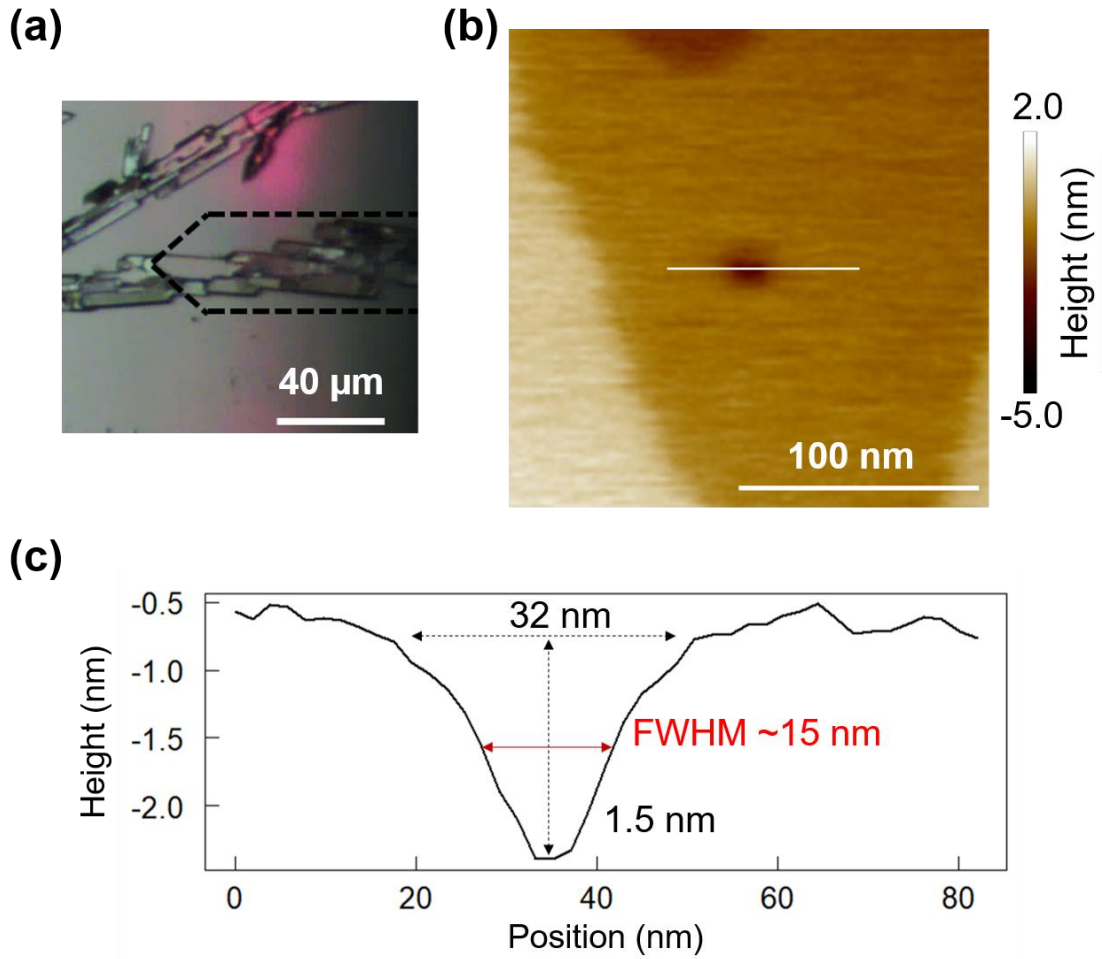


図 2.2.2 わずかに着色させた状態でのナノ光異性化実験
 (a) AFM 計測前のわずかに着色した結晶の光学顕微鏡像
 (b) 中心を局所励起した結晶表面の AFM 像 (c) b 中の白線のラインプロファイル

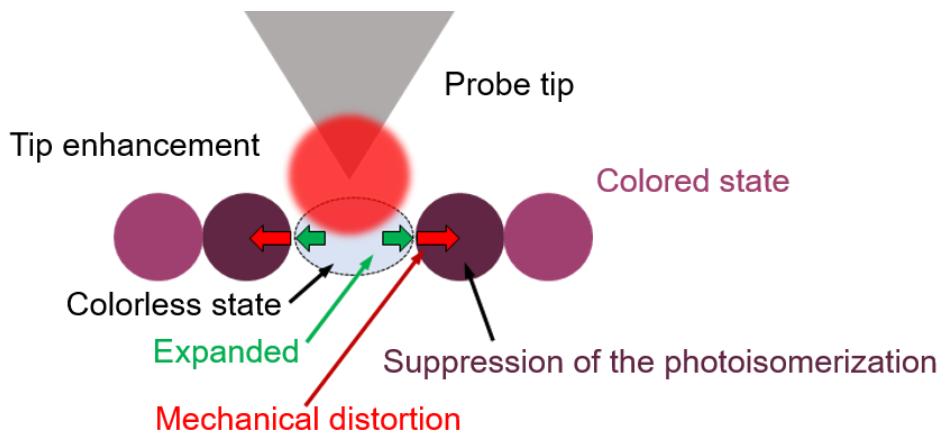


図 2.2.3 光異性化に伴う構造変化による周囲への光異性化抑制効果

2.2.3 ナノ光異性化の可逆性

前節で観測したナノ光異性化と同様な方法で形成した凹みに対し、300 秒程度 UV 光を照射し、その結晶表面を観測した。AFM の測定条件は 2.2.2 節の計測と同じである。

実験結果を図 2.2.4 に示す。結晶表面のステップ形状から同一の場所であることがわかる。図 2.2.4 の左図から、ナノ光異性化によって形成された凹みは、前節の実験結果(図 2.2.2)とほぼ同程度の直径約 30 nm であった。図 2.2.4 の右図は、凹みが形成された結晶表面に 300 秒程度 UV 光を照射した後に、結晶表面を観測した結果である。この結果から、UV 光の十分な照射によって凹みが完全に解消していることが確認できる。最初のナノ光異性化は可視光波長による局所透明化であり、UV 光の全体照射による着色作用で局所透明箇所を消したことになる。ジアリールエテン結晶は開環体と閉環体の混合状態によってガラス転移温度が下がり、表面の硬度が軟化するため、AFM プローブ先端のアプローチによってできた凹みはプローブのタッピングによる結晶表面の損傷であることが懸念されるが、図 2.2.4 の結果は結晶表面がきれいに元の状態へもどっているため、ナノサイズの凹みの形成は光異性化による形状変化であることの証明になっている。

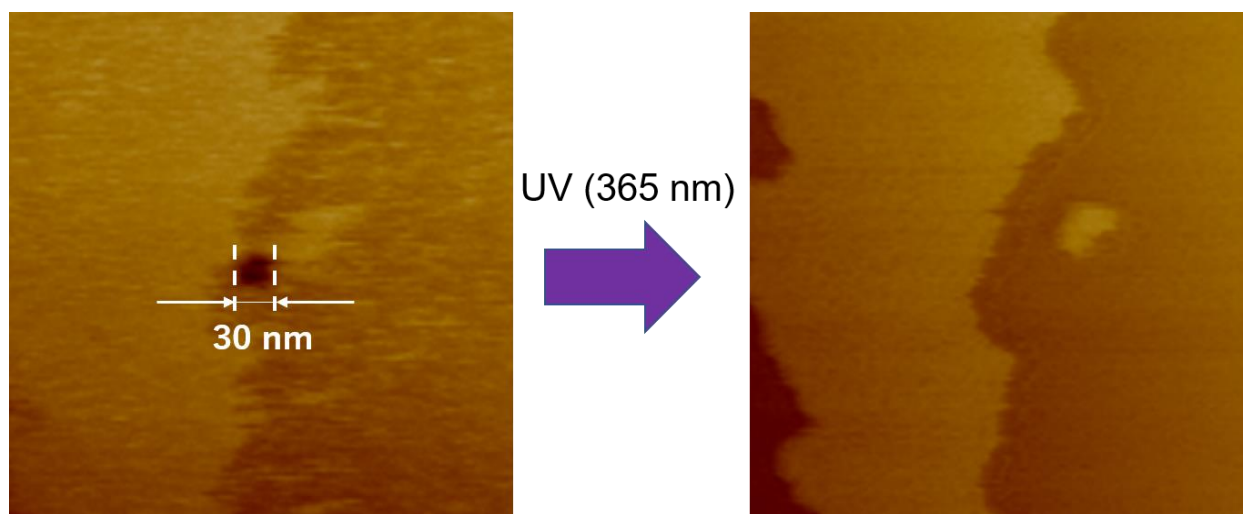


図 2.2.4 UV 光照射によるナノ光異性化のリセット

2.3 ナノ光異性化の高集積性

前節の実験で実証されたように、近接場光励起は光の波長よりも遥かに小さい局所光異性化を引き起こす。その最小サイズは直径約 30 nm の大きさであることが観測された。本節ではナノ光異性化が高い集積性を有することの実証を目的として、波長スケール内に精密な光異性化を 2 次元配列し、フォトクロミック結晶表面にアルファベット

文字 "UY" (University of Yamanashi の頭文字) を描いた。

図 2.3.1 a に示すように、50 nm の間隔で複数の励起位置を構成した。図中の黒点に対応する位置にプローブ先端を 64 秒間置き、結晶表面を近接場光励起した。励起の順番は図 2.3.1 b に矢印で示すように位置 A から位置 B へと順次移動した。また、フォトクロミック結晶は上述した小さな光異性化実験と同様に、わずかに着色した状態にした。

上記の手順に従い局所励起した後、結晶表面を AFM 観測した結果を図 2.3.2 a, その 3D イメージを図 2.3.3 に示す。AFM の測定条件は、走査範囲 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$, 走査の解像度 $256 \text{ px} \times 256 \text{ px}$ ($1.9 \text{ nm} / \text{s}$), 走査速度 $1 \mu\text{m} / \text{s}$ である。この像から、光の波長範囲内で "UY" の文字がはっきりと描かれていることがわかる。また, "U" の右下隅と "Y" の右側に線状の溝が確認できる。これらは図 2.3.1b に示すプローブ先端の軌跡に対応している。プローブの移動速度は約 $2 \mu\text{m} / \text{s}$ であったので、50 nm の長さに対応する励起時間は 25 ms 未満である。したがって、数 nm の凹みという数分子層に相当する光近接場光異性化は 1 秒以下で行われていることがわかる。パターンニングによって形成された光異性化量は、図 2.3.2 b に示すラインプロファイルから、針先を 64 秒間待機させたときにできる凹みが約 5.7 nm, プローブ走査中にできる溝は深さ約 2.2 nm であり、前節のナノ光異性化実験におけるサイズよりもやや大きい。

この実験により、ナノ光異性化の結晶表面での記憶密度はおよそ $250 \text{ GB} / \text{inch}^2$ 相当であり、フォトクロミック結晶の高密度情報記憶能力を実証している。我々の知る限りでは、これはあらゆるフォトクロミック材料上に形成されるパターンニングのサイズとして最小である [17, 18].

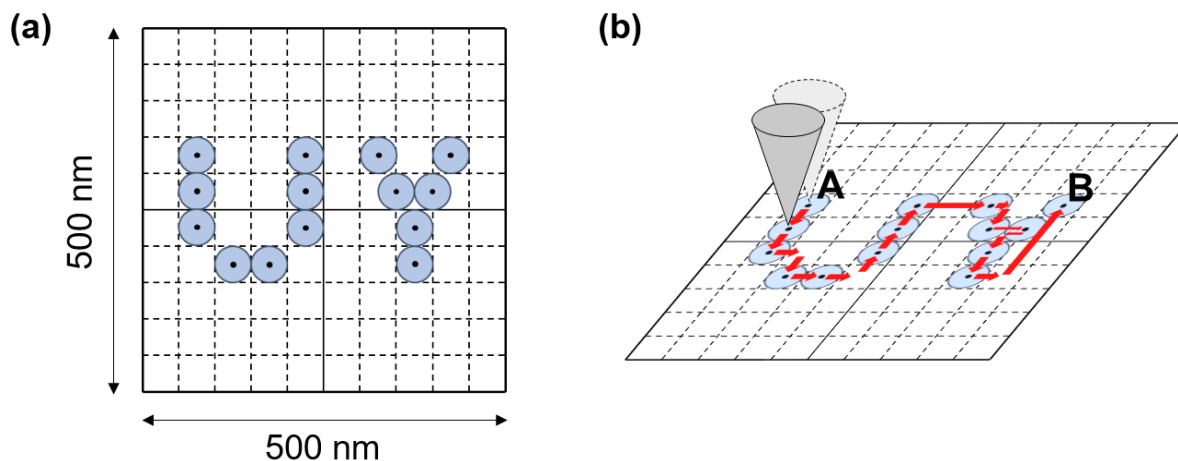
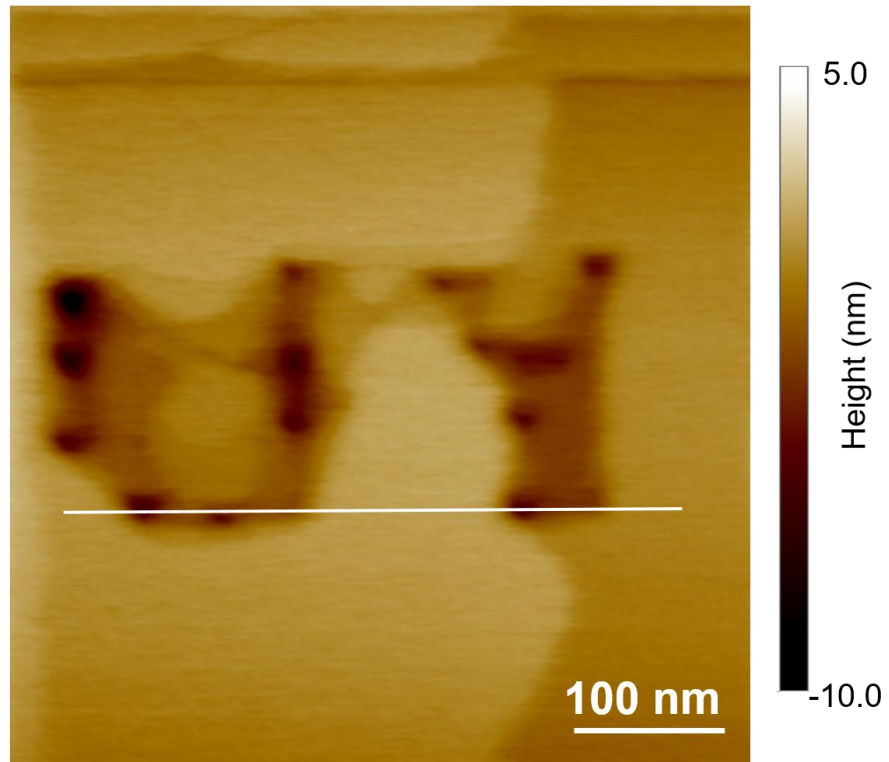


図 2.3.1 AFM による UY 描写の手順

(a)



(b)

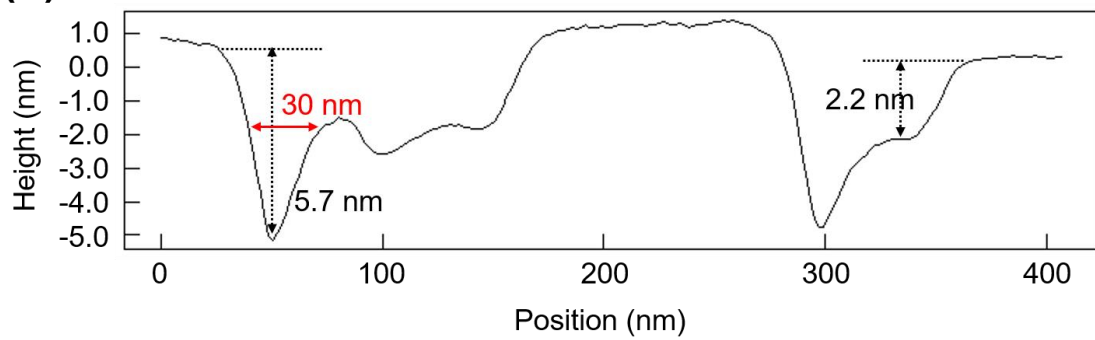


図 2.3.2 UY を描写した結晶表面の AFM 像
(a)AFM 像 (b)a の白線部分のラインプロファイル

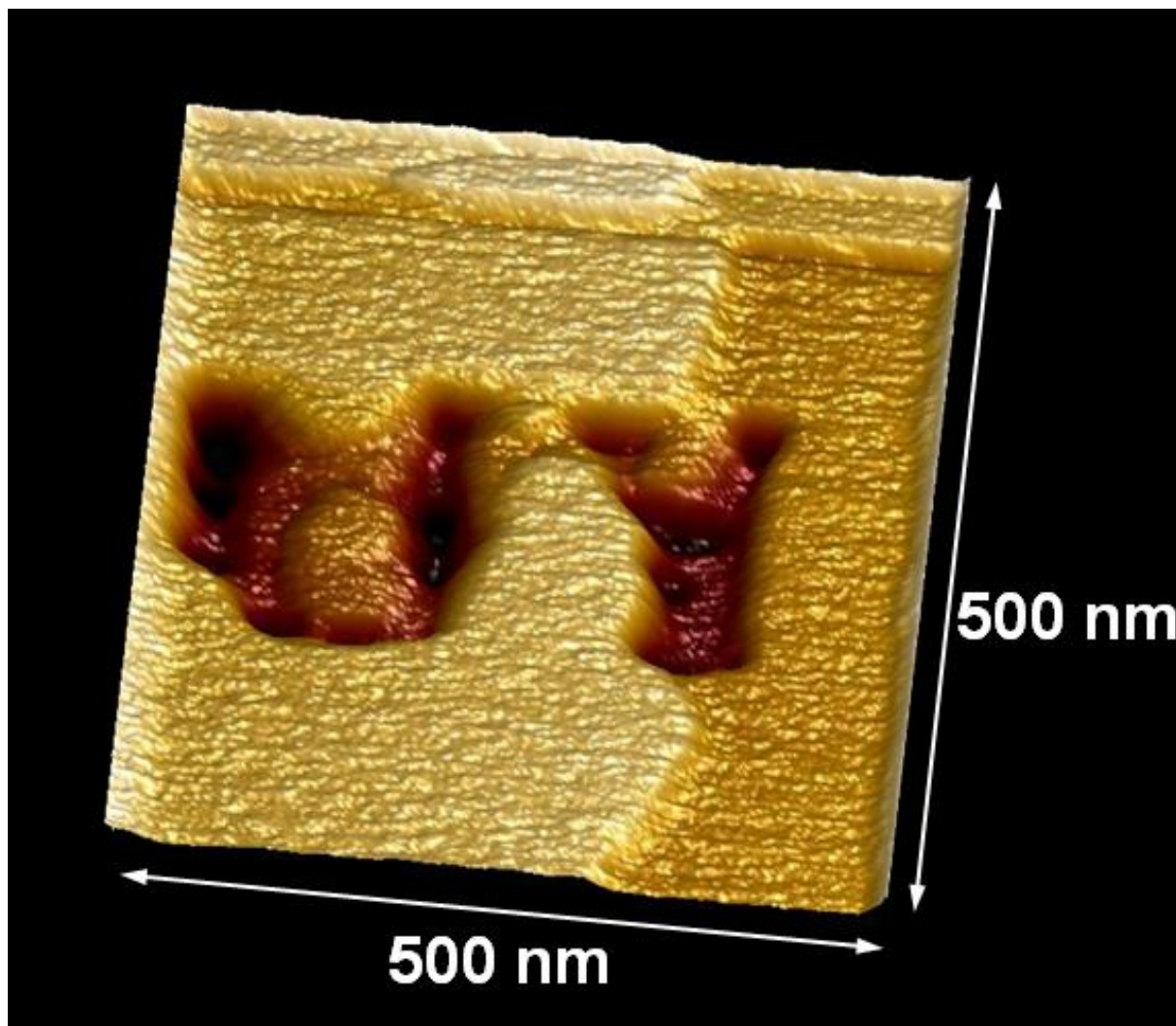


図 2.3.3 UY の 3D イメージ

2.4 ナノ光異性化の動的消去過程

前節で、光近接場によって着色表面の一部を脱色することで、「UY」のパターンを描いた。さらに AFM 観察を繰り返し、プローブ先端の近接場光励起を測定範囲全面に均一に与え続けることによって表面全体の脱色を起し、「UY」の消去を確認した。

図 2.4.1 と図 2.4.2 a に、パターン消去過程の AFM 像を示した。AFM 像の下に付けた数値は、計測回数（フレーム番号）を示す。また、各 AFM 計測の時間は 260 秒であった。図 2.4.1 から、文字を判別するための特徴的な形は 3 枚目のフレームまで残り、アルファベット文字は 4 フレーム目でほとんど見分けがつかなくなった。図 2.4.2 a から、10 フレーム目では文字が描写された範囲さえも特定できず、表面は 100 nm 以上のテラス構

造からなる表面として再構成されているように見える。このようにして、特徴ある消去過程を示して、元のアルファベットパターンは消失した。

“UY”を消去している間に得られたこの一連のAFM像は、特異性の消失と非自明性の制御を示している。たとえば、4 フレーム目の表面パターンには、“UY”や“HI”などの複数の文字を含むさまざまな情報が含まれていると考えられる。

その特徴がどのように消去されていくのか分かりやすく捉えるため、各像の差分をとった像を図 2.4.3 に示す。前に測定した像から次に測定した像との引き算なので、色が黒く現われる箇所が、表面形状が凹まない、つまり光異性化が抑えられている部分を示している。1 フレームと 2 フレームの差をみると、局所光励起によって描いたドットを除けば、“U”の上部分(図 2.4.3 の A 点)の光異性化が抑制されている。これによって“U”は 2 フレーム以降で“H”や“O”などの特徴を含むようになっていく。次に 2 フレームと 3 フレームの差をみると、“U”の右上と“Y”の左上の間(図 2.4.3 の B 点)の光異性化が抑制されている。最後に 3 フレームと 4 フレームの差をみると“Y”の上部分の間(図 2.4.3 の C 点)のみ光異性化が進んでいる。これによって“Y”は完全に“I”と見分けがつかなくなった。各 A, B, C 点における表面の高さを消去ごとに差分を取ったものを図 2.4.4 に示す。例えば横軸の消去回数 2 は図 2.4.1 のフレーム番号 3 から 2 を引いたものを意味する。像の引き算には表面の傾きを補正した像を用いているため、前の像からの差は正の値をもつ場合もある。グラフから、上述したように A 点は 1 回目、B 点では 2 回目、C 点では 3 回目の消去の際に表面の凹みが抑えられていることがはっきりとわかる。これらの過程は、まさに表面に形成された複雑な歪みを紐解いている結果である。したがって、物事に意味を与える特異性と非自明性の程度を制御することが可能になる。一方、進行するパターンは、消去が開始されてからの経過時間を示している。これらの局所的な光異性化の特徴は、高度な情報処理能力を備えた動的履歴記憶の実現に貢献すると考えられる。

図 2.4.2 b は、10 番目のフレームにおける結晶表面に沿って得られたラインプロファイルを示す。このラインプロファイルから、結晶表面上のパターンは約 1 nm のステップを有する分子スケールの平坦なテラスからなることがわかる。すなわち、文字パターン“UY”を消去するプロセスは、このような離散的な分子スケールのステップを生成し置き換えることの連続である。

他のジアリールエテン材料からなる結晶中の着色状態と脱色状態の表面形状を比較すると、このような 1 nm スケールのステップ構造は過去にも報告されている。この構造は、結晶中の分子の集団的な光異性化の基本単位に関連していると考えられている [32]。

フォトクロミック結晶の近接場光励起では、光異性化は局所的な機械的歪みと共に局所的に引き起こされる。さらに、材料由来の 1 nm スケールのステップは材料固有のものである。我々は、観察されたパターンの多様な進展は、これらの光学的特性と材料的特性との組み合わせによってサブ波長スケールで生み出されたと考えられる。

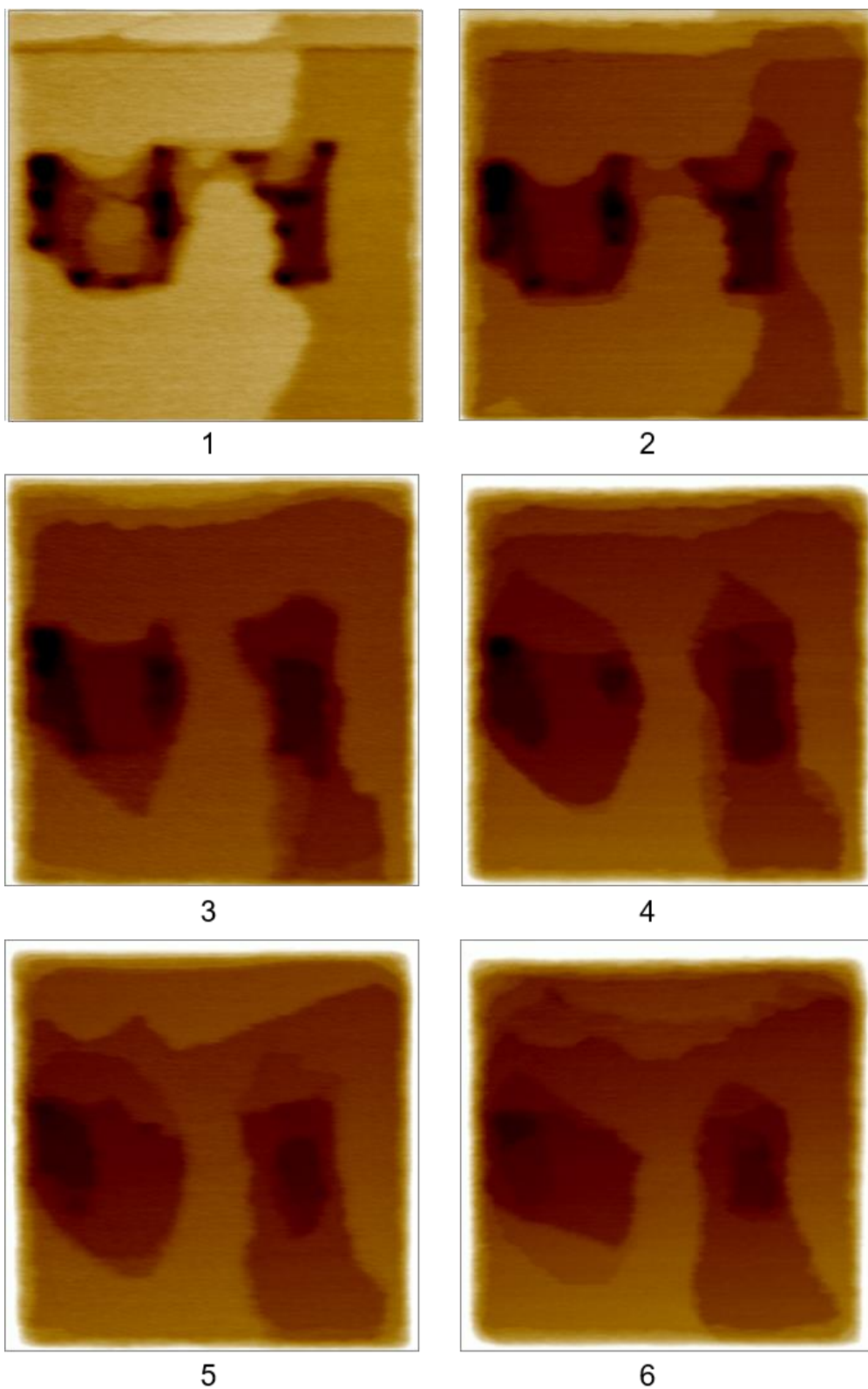


図 2.4.1 ナノ光異性化によって結晶表面に描かれたパターンの動的消去
下の数字は消去過程の順番を示している

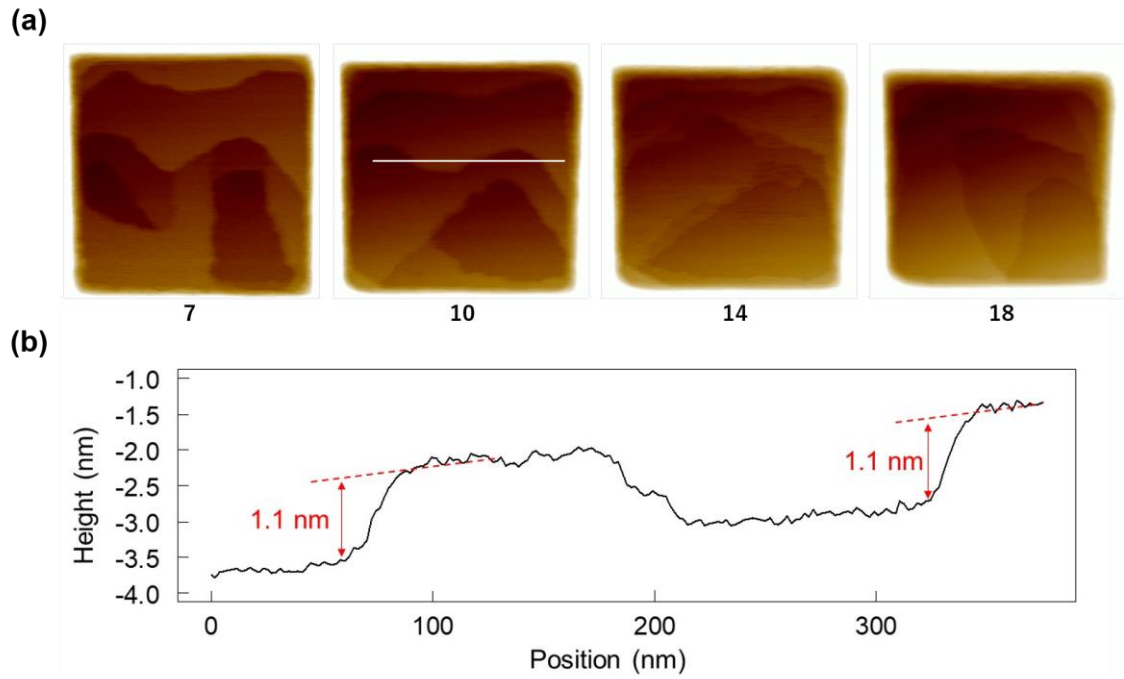


図 2.4.2 消去過程の進行によるテラス構造の変化 (a)パターン消去過程の AFM 像. 下の数字は消去過程の順番を示している (b) a で示した白線のラインプロファイル

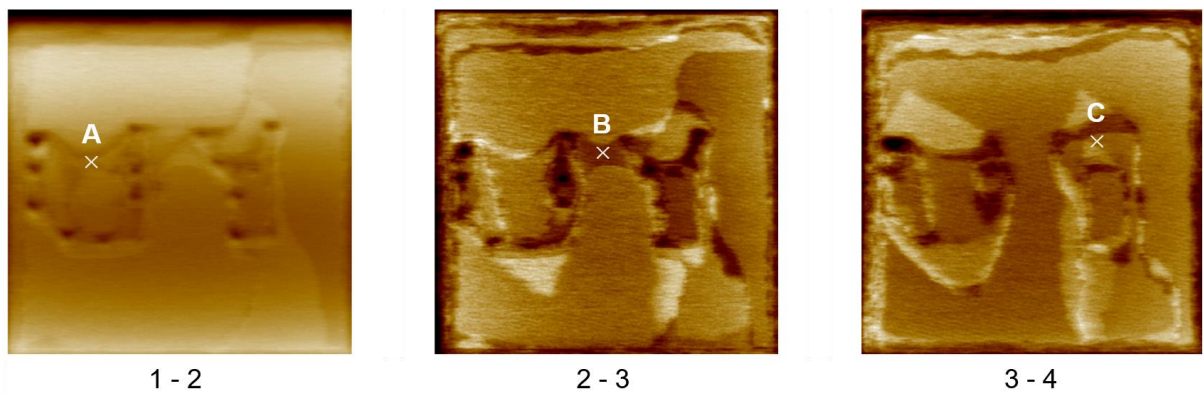


図 2.4.3 UY 消去過程の引き算. 下の数字はそれぞれ図のフレームに対応した像の引き算を示す

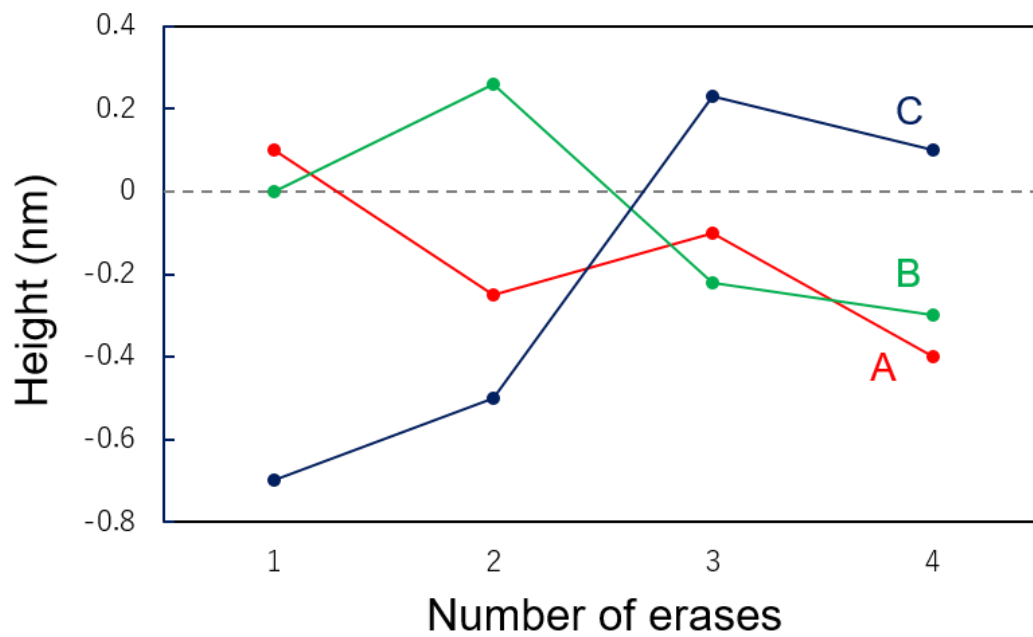


図 2.4.4 UY 消去過程における図 2.4.3 の各点 A, B, C での高さの差分. 横軸は UY 描写後に AFM 計測した回数で, 消去回数を意味する

2.5 ナノ光異性化による歪みの異方性

ナノ光異性化経路形成における分岐は、光異性化に伴う異方的な分子構造変化によって生じる異方的な光異性化抑制効果に起因すると考えている。しかし本論文では、その異方的な光異性化の抑制効果を直接観測できていない。6員環を有するジアリールエテン結晶と AFM を用いて、光異性化による構造変化の結晶軸方向、構造変化に関する実験と、AFM 計測による光異性化量と凹み量に関する実験の、3 つの実験を行なった。光異性化抑制効果の異方性を示す実験結果は得られなかったが、その手掛かりとしてそれらの実験を紹介する。

はじめに、異性化による構造変化が異なる結晶軸に対する、光異性化による結晶表面の凹みの様子を観測した。実験の詳細を図 2.5.1 に示す。あらかじめ薄く着色させたジアリールエテン結晶表面上で、図 2.5.1 a のように同一線上で 20 秒間 AFM 計測を繰り返し、線状の光異性化による凹みを形成する。線の間を 100 nm 空け、同様に線を描く。次に AFM のスキャン方向を 90° 回転させ、先に描いた 2 本の線と垂直になるように、同様の手順で 2 本の線を描く。表面の結晶軸方向と結晶サイズの変化は図 2.5.1 b の通りで、着色した閉環体状態から透明な開環体状態への異性化によって a 軸方向に 2.45 % 縮み、c 軸方向に 1.10 % 膨張する。よって表面に描かれた 4 本の線の周囲が受ける歪みは図 2.5.1 c のようになると予想される。図 2.5.2 に実験結果を示す。実際の手順は、まず c 軸方向に 2 本の線を描き、次に a 軸方向、そしてその 4 本の線状の凹みを、AFM のスキャン方向を 45° 回転させて観測し (図 2.5.2 a) , その後スキャンによる透明化によっての凹みが消えていく様子を観測した。図 2.5.2 b から、a 軸方向に沿って描いた線は 3 フレーム目でほとんど線が繋がってしまっているのに対し、c 軸方向に沿って描いた線は 4 フレームまで明瞭に残っている。また、描く順序によって結晶表面の光異性化状態が変化するため、a 軸方向を先に描いた実験結果を図 2.5.3 に示す。描いた線が AFM 計測の 3 回目でほとんど消失してしまったため、消去過程は 3 フレーム目までとなっている。図 2.5.3 b から、先と同様 c 軸に沿った線が明瞭に描かれている。この結果から、周囲が受ける歪みによる光異性化抑制効果は、結晶の膨張、収縮方向に関わらず、構造変化量の大きさ (a 軸 2.45%, c 軸 1.10%) によると考えられる。

次に、棒状に光異性化させた凹みを形成し、繰り返しスキャンによって消去していったときの長軸、短軸方向の様子を観測した。結晶は前の実験と同様わずかに着色させた状態である。実験は、結晶軸の a 軸、または c 軸方向に、250 nm を同一線上で 20 秒間スキャンを繰り返すことによって線を描き、その後全体スキャンを繰り返して消去を行なった。図 2.5.4 のように、凹みの軸は a 軸方向を赤色、b 軸方向を青色とし、次に示す図 2.5.5 b の点の色と対応している。長軸方向を c 軸にとった実験結果を図 2.5.5, a 軸にとった実験結果を図 2.5.6 に示す。長軸、短軸の長さはそれぞれ半値全幅で求めている。図 2.5.5 a, 図 2.5.6 a から、長軸方向への広がりほとんどなく、短軸方向に広がりながら線がぼやけていっていることがわかる。図 2.5.5 b, 図 2.5.6 b から全半値幅の変化を

みると、実際に長軸方向への広がりはほとんどない。このことから、近接場光励起によって光異性化した領域が広くなると、その方向に歪みが溜まり、周囲への光抑制効果が強くなったと考えられる。これは前の実験結果の構造変化量の大きい軸方向の歪みが大きいことと一致する。

次に、近接場光励起時間に対する凹みを観測した。結晶は、この実験も同様にあらかじめわずかに着色させている (図 2.5.7 a)。実験手順は、走査速度が 200 nm/s で、100 nm × 100 nm の範囲を 16 pix × 16 pix で走査し、図 2.5.7 b の①~⑨まで順番に 32 回, 24 回, 16 回, 12 回, 8 回, 6 回, 4 回, 2 回, 1 回のスキャンを繰り返すことでそれぞれ近接場光励起時間を 512 秒, 384 秒, 256 秒, 192 秒, 128 秒, 96 秒, 64 秒, 32 秒, 16 秒と変え、最後に表面全体を観測した。表面の AFM 像を図 2.5.7 b に示し、その白線のラインプロファイルを図 2.5.7 c に示す。全体的にきれいな正方形の凹みができており、ラインプロファイルより、凹みの深さは③を除けば光励起時間に応じて深くなっている。またその深さも①, ②ではほとんど差がなく、おおよそ飽和している。

同様の実験をもう一度繰り返した結果を図 2.5.8 に示す。この実験は図 2.5.7 の実験のすぐ後に行ったため、結晶の着色量は前回よりも少ない。図 2.5.8 b のラインプロファイルより、前回の凹み (図 2.5.7 b) よりも 1/3 程度の深さであるが、①を除けばこちらも光励起時間に応じて深くなっている。

これらの結果より、近接場光異性化の凹みの深さは光励起時間に応じて深くなるが、ある程度で飽和すると考えられる。また、図 2.5.7 b の③や、図 2.5.8 b の①など、励起時間によらずあまり凹みが形成されない場所がある。原因はわからないが、表面のテラス構造などが影響していると考えられる。また 2.4 節でも述べたが、このような結晶表面特有の特徴が 100 nm 四方の狭い領域において存在することは、光異性化による歪みだけでなく表面の情報も含んだ複雑な演算の可能性を示している。

これら 3 つの実験から、近接場光異性化による周囲の光異性化抑制効果は、膨張や収縮の向きよりも構造変化量に対して大きくなり、また光異性化による凹みの深さは光励起時間に対して増え、徐々に飽和していくと考えられる。このことから、ジアリールエテンの光異性化による分子サイズの変化量は異方的であるため、結晶内に不均一な光異性化可能な分布をつくり、それによって光異性化経路の分岐が生じると考えられる。

また、結晶表面の光異性化実験でみられる結果として、特徴的なものを図 2.5.9 に示す。この実験は一度広い範囲で表面をスキャンしてから狭い範囲で観測しただけであり、一点での近接場光励起を行っていないが、図 2.5.9 b から結晶表面にいくつかナノスケールの凹みが確認できる。図 2.5.9 c のラインプロファイルから、凹みは直径 50 nm, 深さ 1 nm 未満で丸みを帯びており、2.2 節で示したナノ光異性化 (図 2.2.2) とサイズは近いが異なった形状をしている。これは、結晶表面の分子が開環体状態と閉環体状態が混在したことでガラス転移温度が低下し、表面が再結晶化していることが要因だと考えられる。本論文における他の実験ではこのような現象はみられなかったが、作製

してから数カ月ほど時間が経過した結晶ではこのようなまだら模様がよくみられる。この場合には、結晶表面がアモルファスになっているためか、探針先一点の近接場光異性化によるナノスケールの凹みは観測されない。ジアリールエテンのガラス転移温度は分子によって異なるが、実験に用いる際は結晶の状態に注意する必要がある。

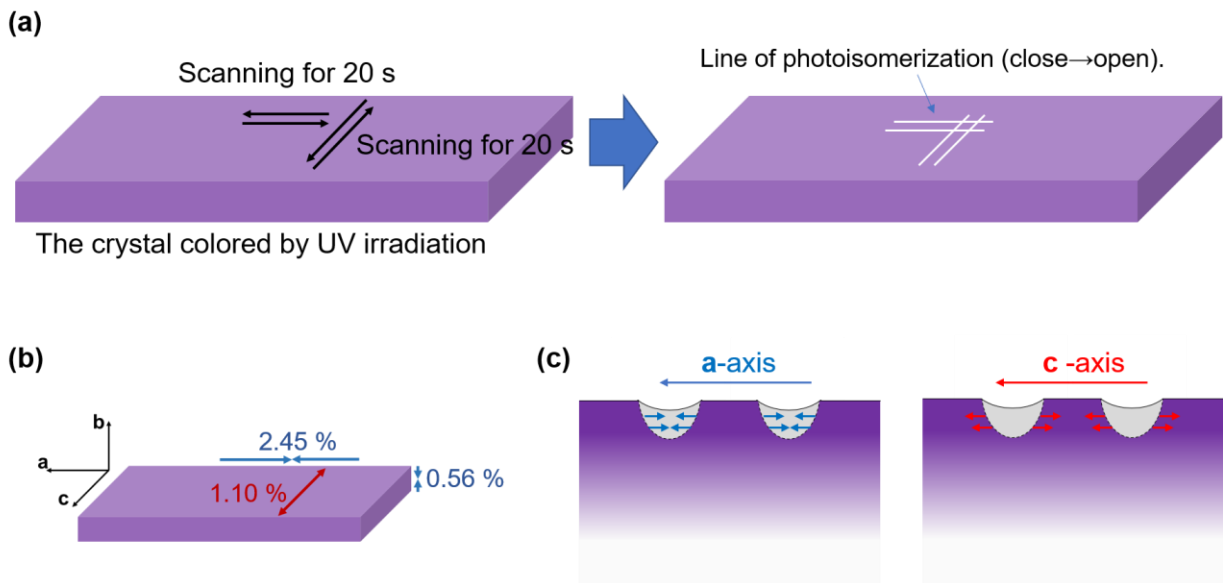


図 2.5.1 ジアリールエテンの異方的な構造変化による光異性化抑制効果の観測実験
 (a)実験方法 (b)観測面と結晶軸方向 (c)凹みの周囲が受ける歪み

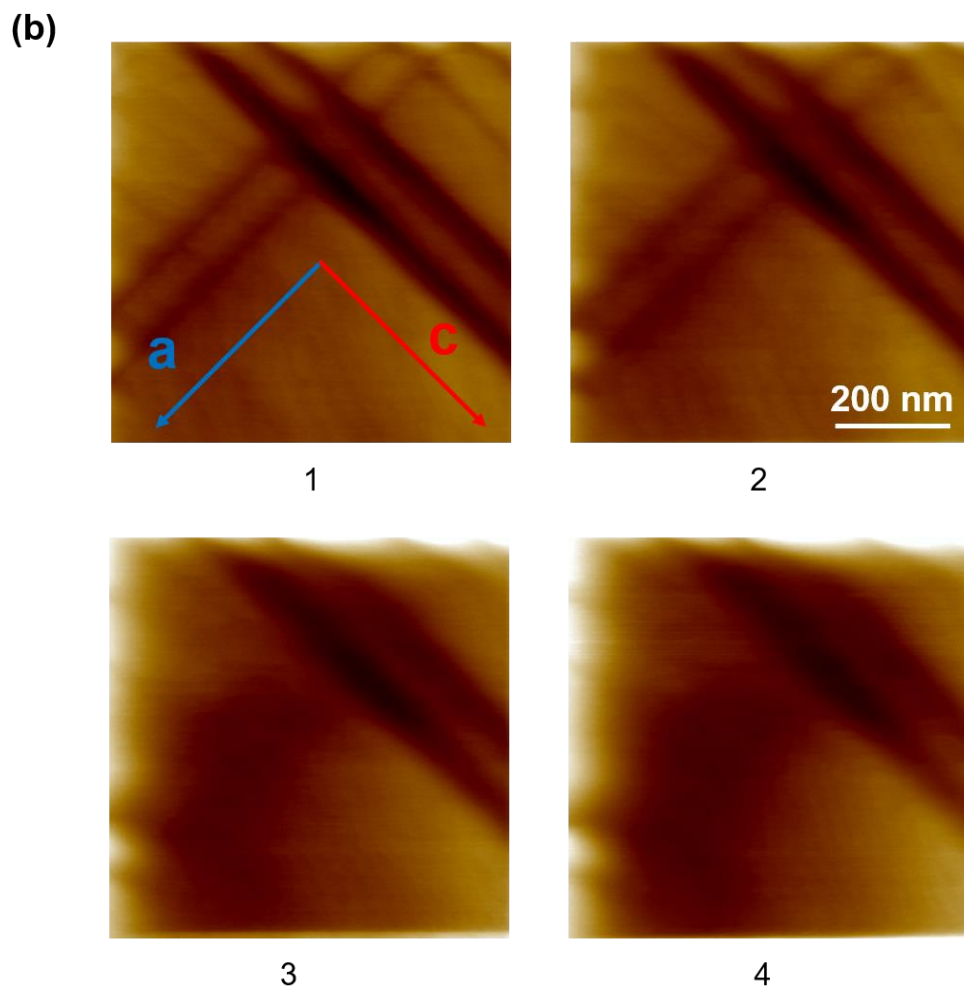
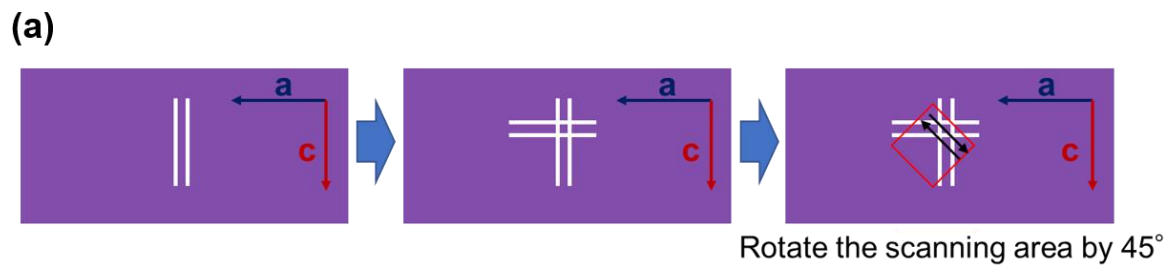


図 2.5.2 構造変化の異なる結晶軸に対する光異性化の様子 (c 軸→a 軸)
 (a)線状の光異性化の手順 (b)線状の凹みとその消去過程. 下数字は消去の順番を示す

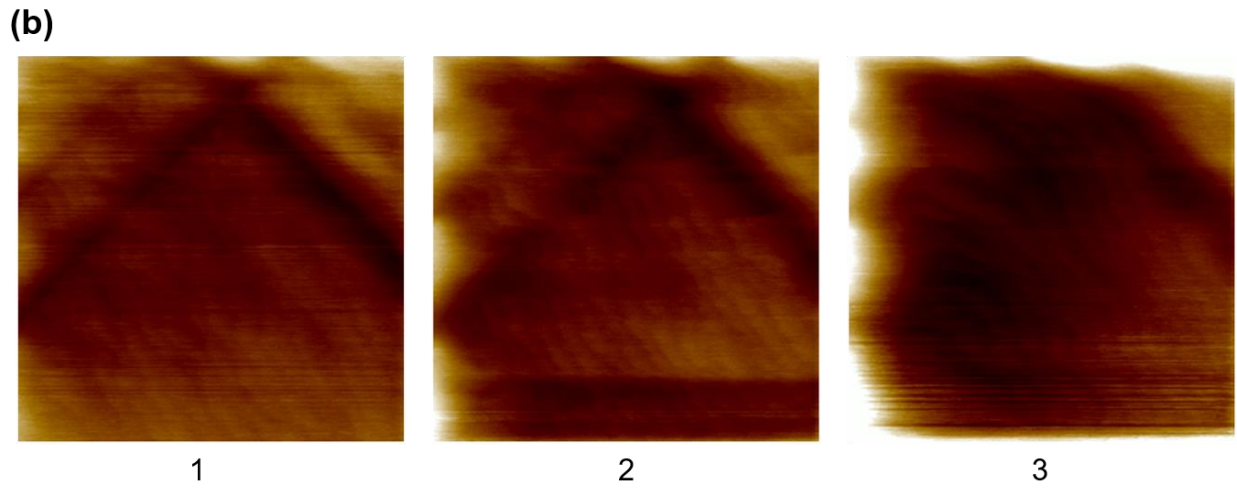
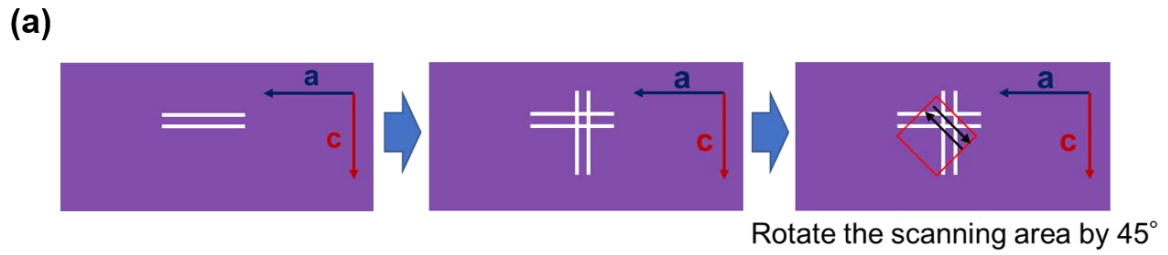


図 2.5.3 構造変化の異なる結晶軸に対する光異性化の様子 (a 軸→c 軸)
 (a)線状の光異性化の手順 (b)線状の凹みとその消去過程. 下数字は消去の順番を示す

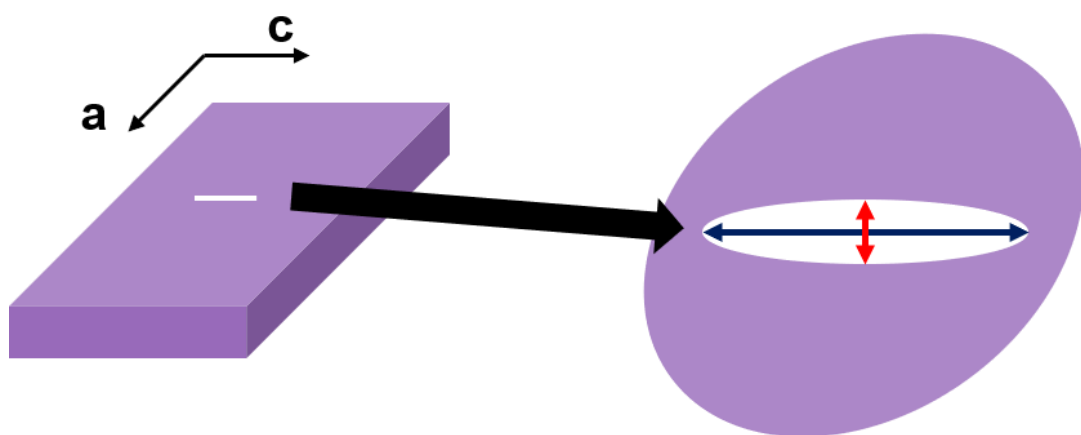


図 2.5.4 棒状の光異性化実験における結晶軸方向と凹みの軸の対応
 赤が c 軸, 青が b 軸

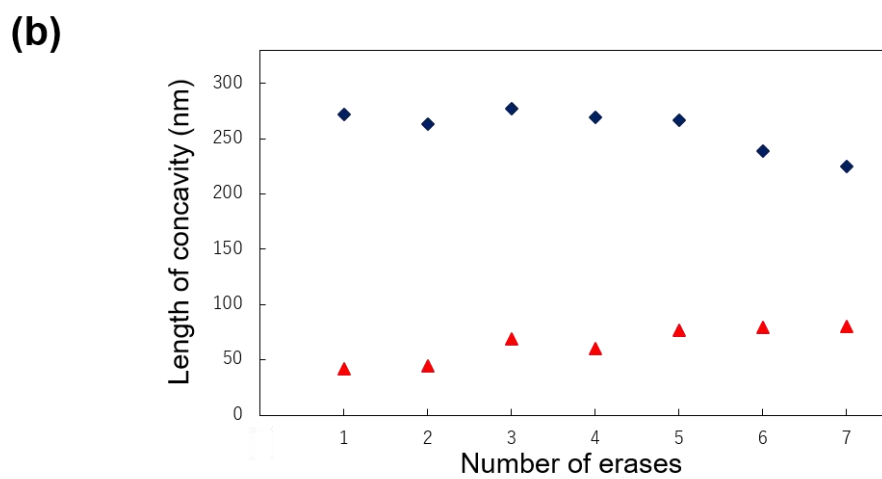
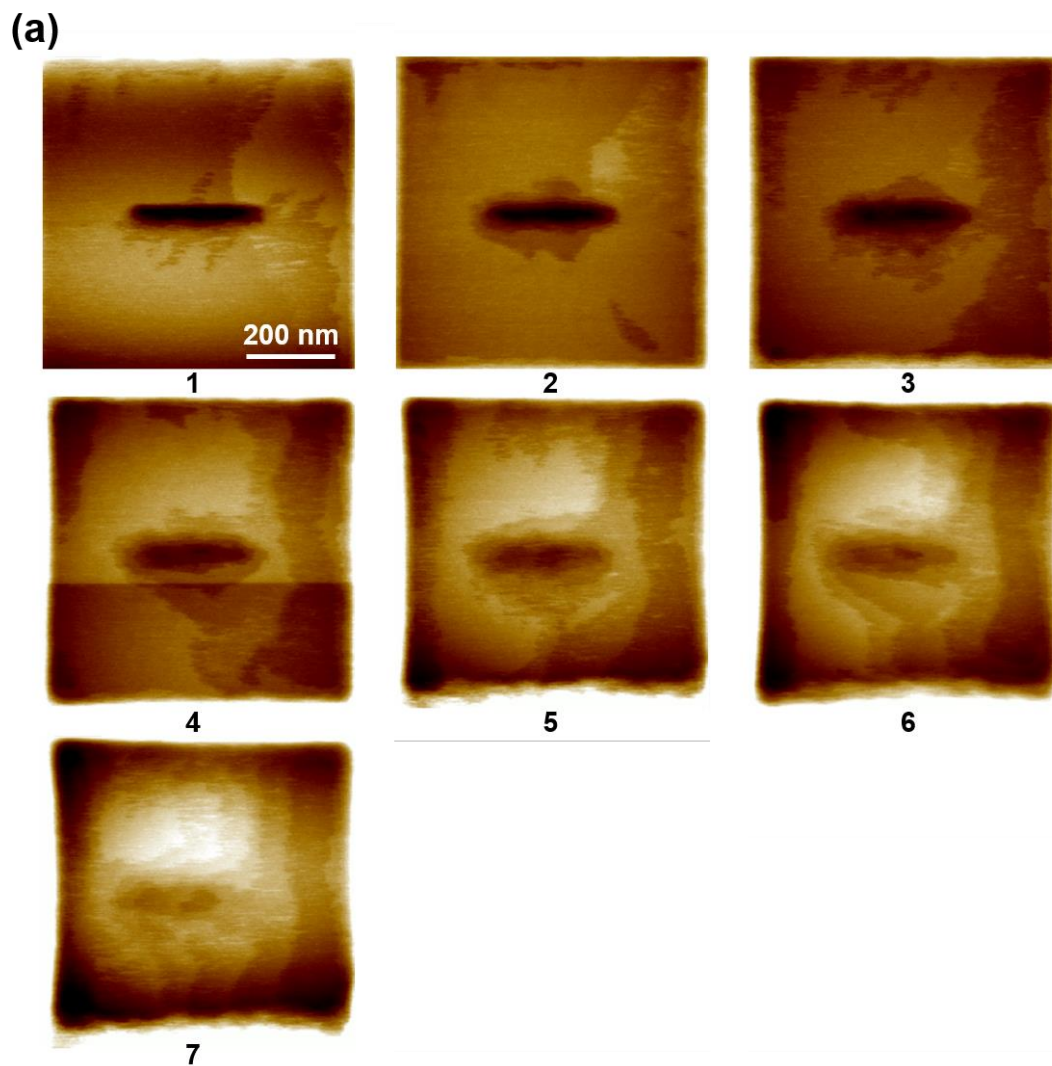


図 2.5.5 長軸が c 軸方向 (a)消去過程. 下の数字は消去の順番を示す (b)消去回数に対する長軸 (青色), 短軸 (赤色)の変化

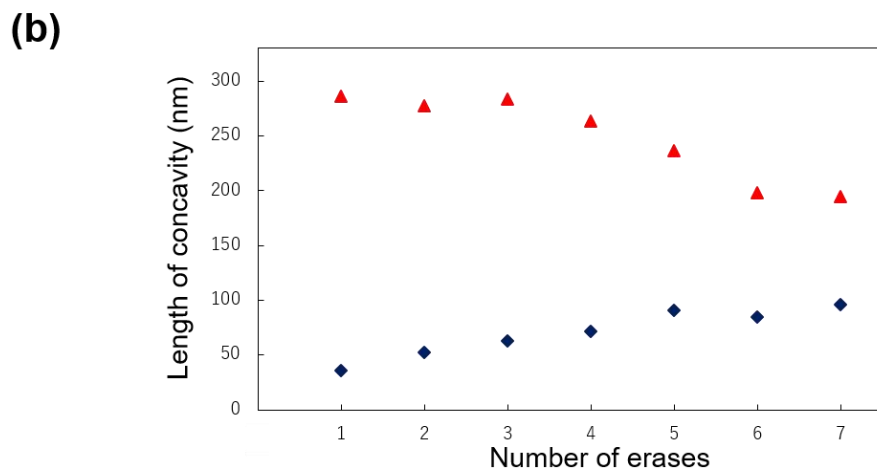
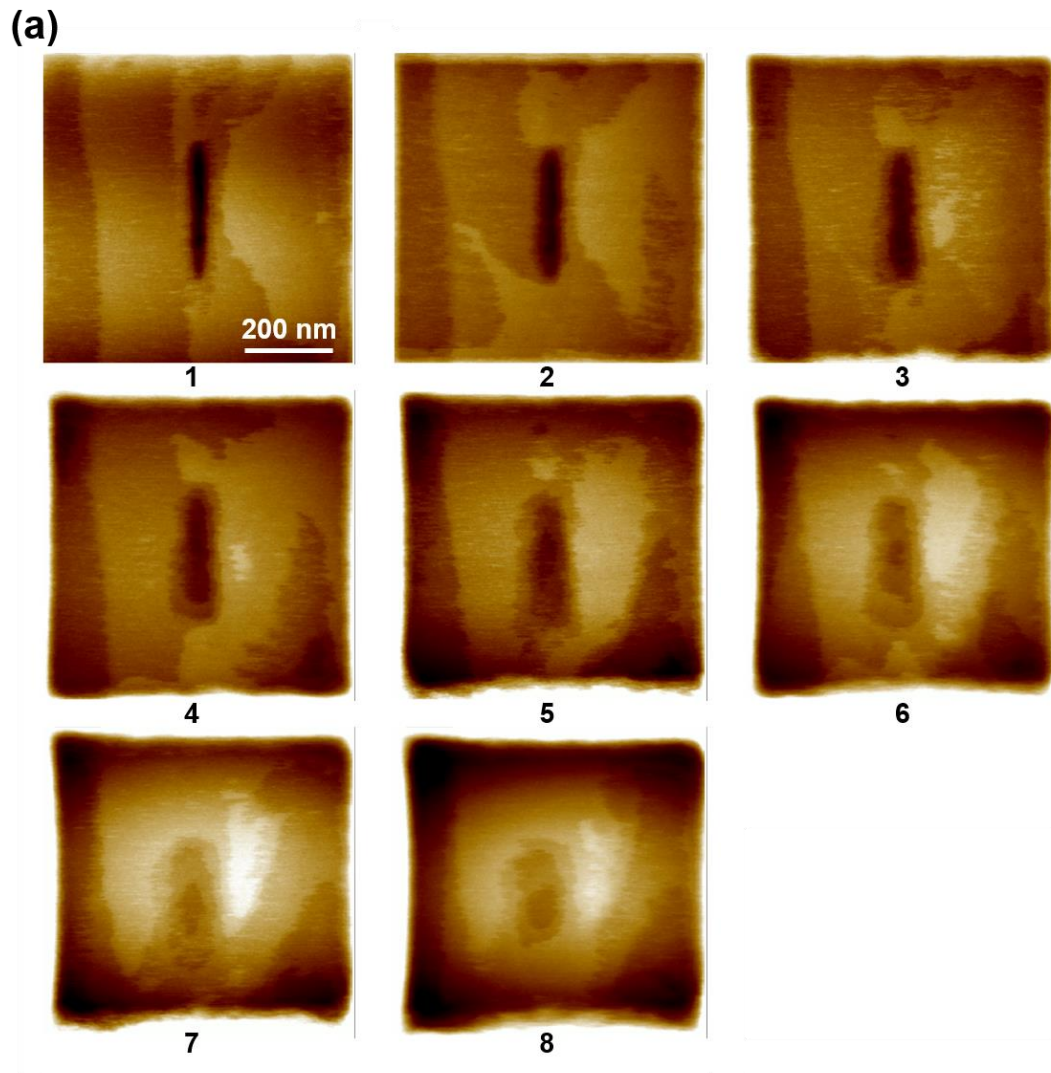


図 2.5.6 長軸が a 軸方向 (a)消去過程. 下の数字は消去の順番を示す
(b)消去回数に対する長軸 (赤色), 短軸 (青色)の変化

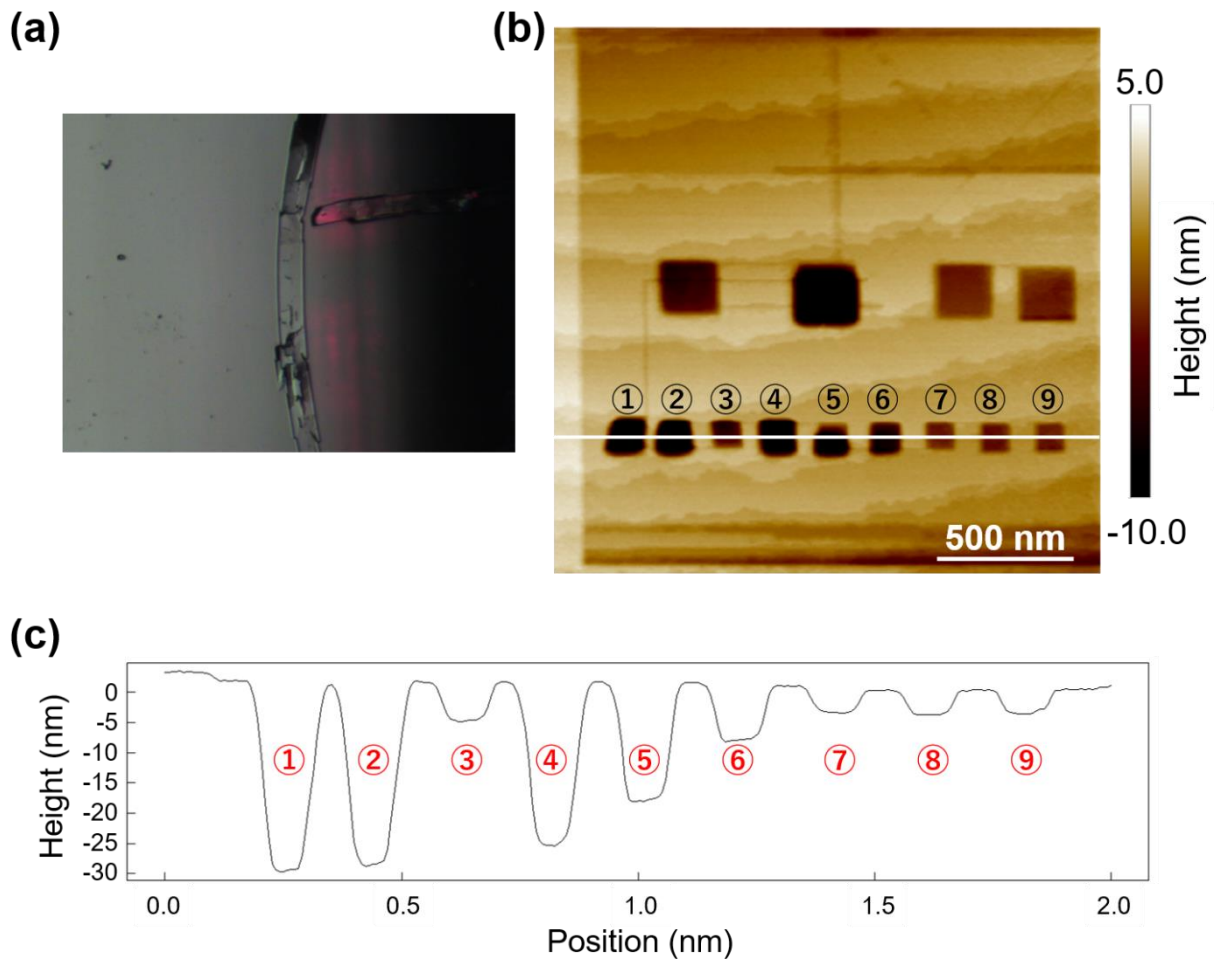
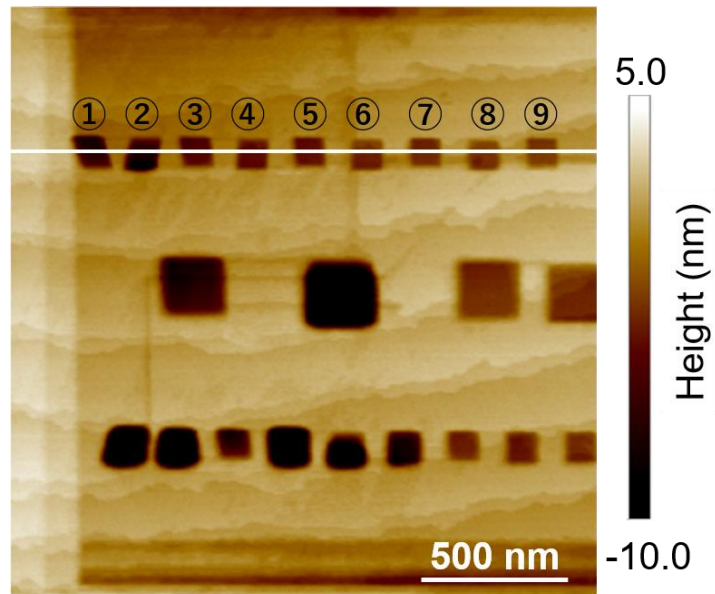


図 2.5.7 近接場光励起時間に対する凹みの深さの観測 1 回目 (a)結晶の初期状態の光学顕微鏡像 (b) AFM 像. 励起時間は①から順番に 512 秒, 384 秒, 256 秒, 192 秒, 128 秒, 96 秒, 64 秒, 32 秒, 16 秒 (c) b の白線部分のラインプロファイル

(a)



(b)

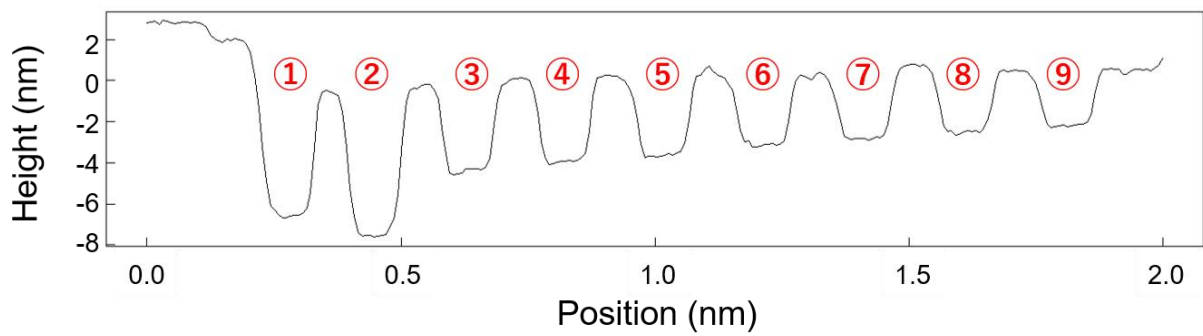


図 2.5.8 近接場光励起時間に対する凹みの深さの観測 2 回目 (a)結晶の初期状態の光学顕微鏡像 (b) AFM 像. 励起時間は①から順番に 512 秒, 384 秒, 256 秒, 192 秒, 128 秒, 96 秒, 64 秒, 32 秒, 16 秒 (c) b の白線部分のラインプロファイル

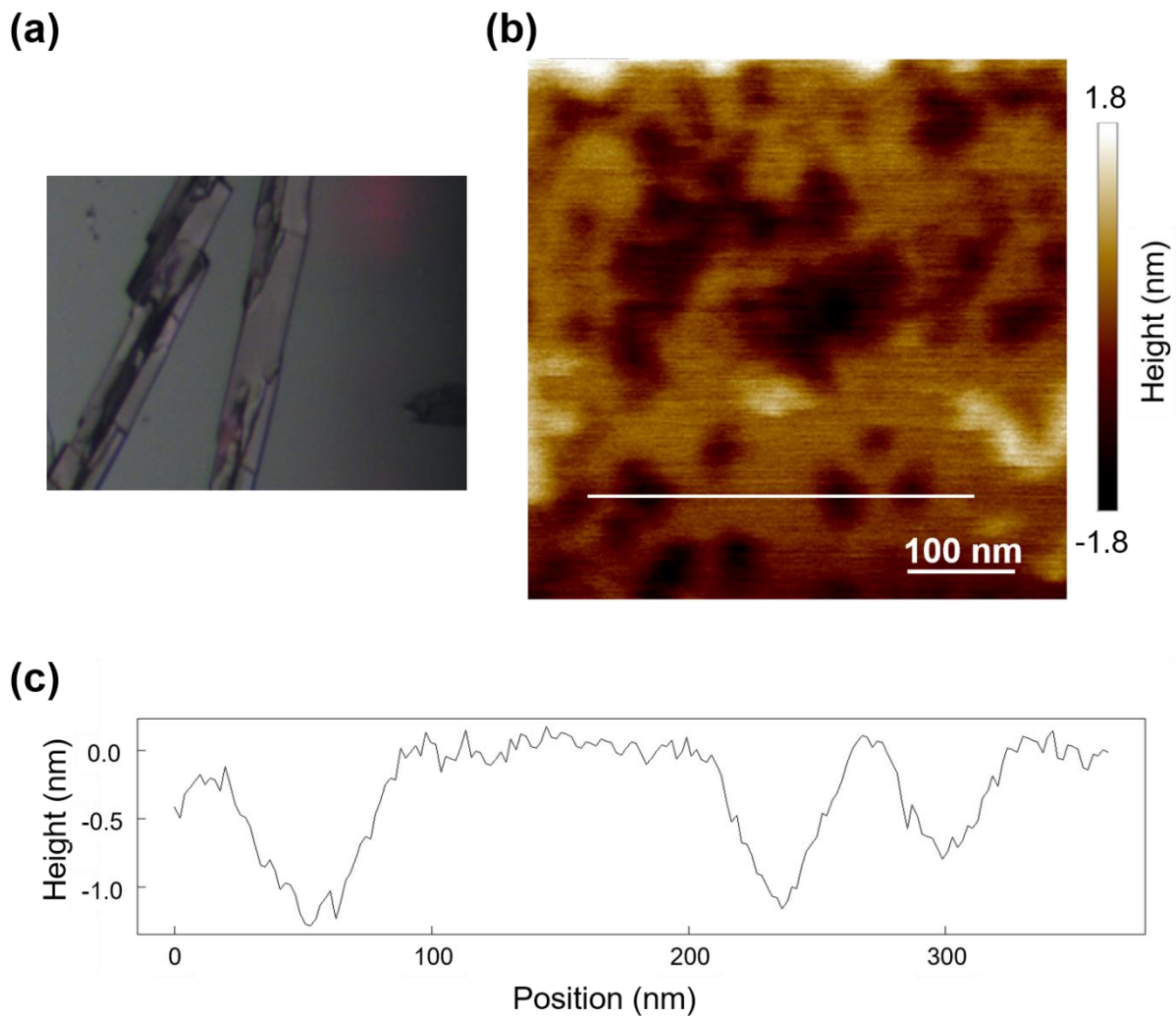


図 2.5.9 AFM による結晶表面の光異性化実験
(a)結晶の初期状態の光学顕微鏡像 (b) AFM 像
(c) b の白線部分のラインプロファイル

2.6 まとめ

光アシスト AFM を用いることにより、フォトクロミック結晶の表面上で局所誘起された光近接場を介して生成された、DAE-c から DAE-o へのナノメートルスケールの局所光異性化を観察した。また光異性化由来の凹みのサイズは、面内直径の半値全幅が 15 nm、深さ 1.5 nm であった。これは、大きな運動量を持つ光近接場によるナノ光異性化が周囲の光異性化を抑制するような大きな歪みを生じ、それによって周囲への光異性化の進行が抑制されたことが要因であると考えられ、歪みによる光異性化の抑制効果を実証した。さらに光異性化抑制効果の異方性については、光異性化による結晶構造の変化量が大きい結晶軸方向への光異性化が抑制されていると考えられる結果を得た。

また、フォトクロミック結晶表面での近接場光励起により、光の波長以下の領域でアルファベットを描くことに成功した。さらに、描画パターンを近接場光励起によって消去する実験において、文字の特徴の部分的な消失と、1 nm スケールのテラス構造がはっきりと観察されるという独自の進行過程が観察された。これより、光記憶素子としての高い集積性を実証し、さらに消去過程の複雑な歪み状態を紐解いていく様子から動的な履歴記憶構造としての可能性を示した。また、消去過程のテラス構造の発展は材料特有のものであり、さらなる機能活用が見込めるだろう。

第3章

上下ダブルプローブ SNOM を用いたナノ光異性化経路観測

2章ではジアリールエテン結晶の近接場光励起によるナノ光異性化がナノスケールに保たれることを AFM によって観測し、分子変形による歪みに起因した光異性化抑制効果を確認した。このナノ光異性化は、ジアリールエテン結晶表面を近接場光励起し続けることで結晶内へ進行するが、分子変形の異方性から光異性化可能な領域が異方的になることで分岐が生じ、分岐と選択を繰り返しながら複雑なナノ光異性化経路を形成する。つまり、光異性化した経路は近接場光プローブを延長したような近接場光伝達路として機能すると推察できる。

このナノ光異性化経路の形成過程の実証を目的として、結晶の表面から近接場光励起を行ない、複雑なナノ光異性化経路を介して結晶の裏面に現れる光異性化経路の出口分布を表す近接場光分布を観測した。この観測を行なうため、層状機能構造の表裏相関計測をナノメートルスケールで行なうことが可能な、先端が向き合った2つのプローブの間にサンプルを配置した、上下ダブルプローブ走査型近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope; SNOM) を開発した。

本章では、このダブルプローブの機構を用いて、巨視的厚さのジアリールエテンフォトクロミック結晶を試料とし、結晶を透過する約 100 nm 以下の微細な近接場光構造を有するナノ光異性化経路の分岐構造を実証する。

3.1 使用するサンプル

本実験では、図 3.1.1 に示した分子構造を有するジアリールエテン 1,2-bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene (図中で DAE-2o と示す) のフォトクロミック結晶を試料として用いた。この試料は、UV 光を照射すると緑色の領域にピーク波長を有する可視光吸収を示す閉環体に異性化し、可視光を照射すると紫外領域にピーク波長を有し、可視光に対して透明な開環体に異性化する。使用した結晶は大きさが約 0.5 mm 角、厚さが 0.1 mm のスラブ状である。この試料は龍谷大学 内田研究室より提供頂いた。

次節で説明する上下ダブルプローブ SNOM は STM 制御によってプローブを走査するため、結晶の両面には導電性をもたせるためにイオンスパッタ法によって約 10 nm 厚の薄い Pt 層を成膜している。

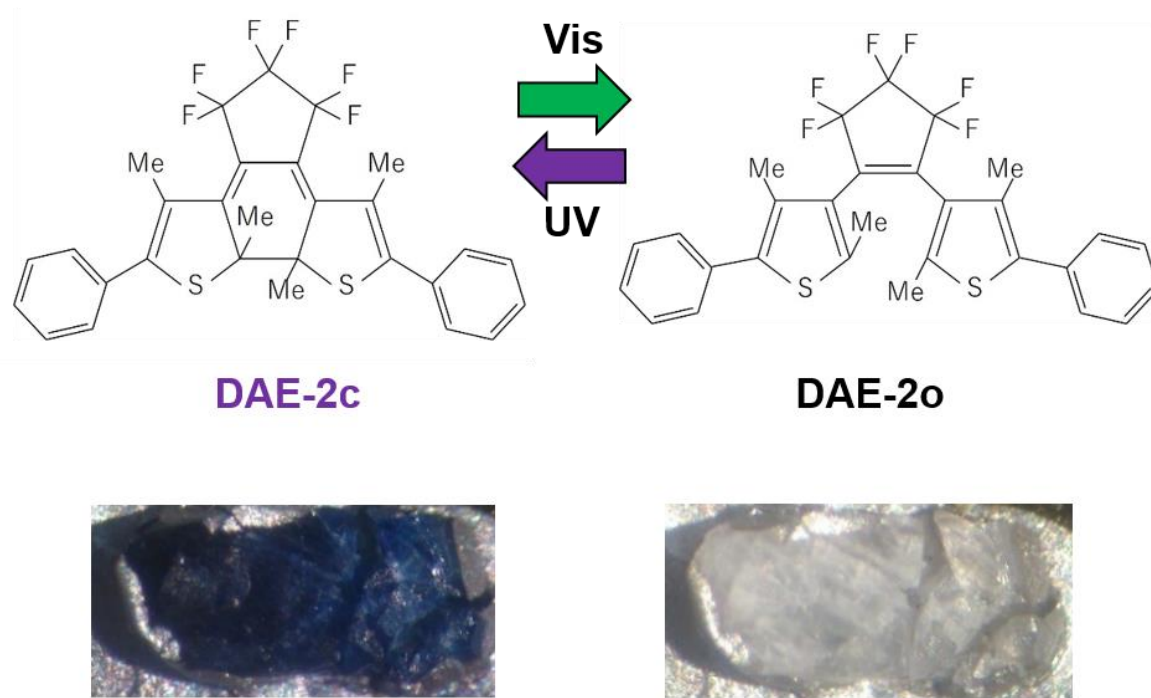


図 3.1.1 サンプルとして使用するジアリールエテンの化学構造と各異性体の結晶状態

3.2 上下ダブルプローブ近接場光学顕微鏡

本節では試料間の励起移動を観測するために開発した，試料の両面に2つのプローブを配した上下ダブルプローブ走査型近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope; SNOM) について説明する．はじめに，この装置のプローブの位置制御に用いる走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; STM) について要点を述べ，次に装置の構造，上下プローブの位置合わせ方法，最後に測定に使用する金属プローブと光ファイバプローブの作製方法を述べる．

3.2.1 走査型トンネル顕微鏡

近接場光学顕微鏡で像を得るには，光近接場を検出するプローブを試料表面の光近接場領域で精密に走査する必要がある．プローブの位置制御にはプローブ-試料表面間の相互作用をモニタすることで成され，代表的なものとして，原子間力 (2章) やせん断応力といった力学的相互作用を用いたものや，プローブと試料表面に導電性を持たせその間に流れるトンネル電流を用いたものがある．せん断応力を利用した方法はシアフォース制御と呼ばれ，プローブに取り付けられた水晶振動子を自励発振させ，その振幅が試料表面とのせん断応力によって減衰することを利用している．せん断応力によ

る振幅の減衰は、試料や水晶振動子、プローブの形状にもよるが、およそ 30 nm 以下で顕著になるため、その振幅を一定に保つことでプローブ-試料表面間の距離を精度よく制御できる。この方法の欠点としては、プローブの振動や、その減衰によって、プローブ-試料間の近接場光相互作用が変化してしまうことが挙げられる。対してトンネル電流を用いた方法は、プローブ、試料表面ともに金属膜を製膜させるなど、導電性を持たせる必要がある [5]。

本実験で扱う上下ダブルプローブ SNOM は、プローブと試料間の距離を試料-プローブ間に流れるトンネル電流で行なう STM 援用型である。この節では、STM について説明する。

図 3.2.1 に原理の概図を示す。金属プローブと導電性を持つ試料が十分近いとき、電子の波動関数の広がりからトンネル効果によってポテンシャル障壁を通り抜けて電子が行き来することができるが、試料-プローブ間にバイアス電圧を印可するとその方向が定まりトンネル電流が流れる。試料-プローブ間の距離を z とトンネル電流 I の関係は以下のようなになる。

$$I \propto \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \quad (3.2.1)$$

$$L = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m\phi}} \quad (3.2.2)$$

ここで m はトンネル電子の質量、 ϕ はトンネル障壁の高さである。また、 L は減衰長と呼ばれている。上式よりトンネル電流は試料-プローブ間の距離について指数関数的に減衰するため、このトンネル電流が一定になるようにプローブをチューブ型ピエゾによって制御しながら試料表面を走査することで、試料表面形状を観測することが可能になる。分解能はプローブ先端の形状に依存し、グラフェンなどの試料では原子レベルの測定が可能である。

トンネル電流は厳密には試料表面の電子密度を反映しており、上式もプローブ先端付近の局所的な電子状態密度によって変化するが、本実験では 3.1 節で述べた通りスパッタリングによって試料に導電膜を形成して一様な導電性を持たせているため、プローブ-試料間の距離はトンネル電流によって精度良く制御される。

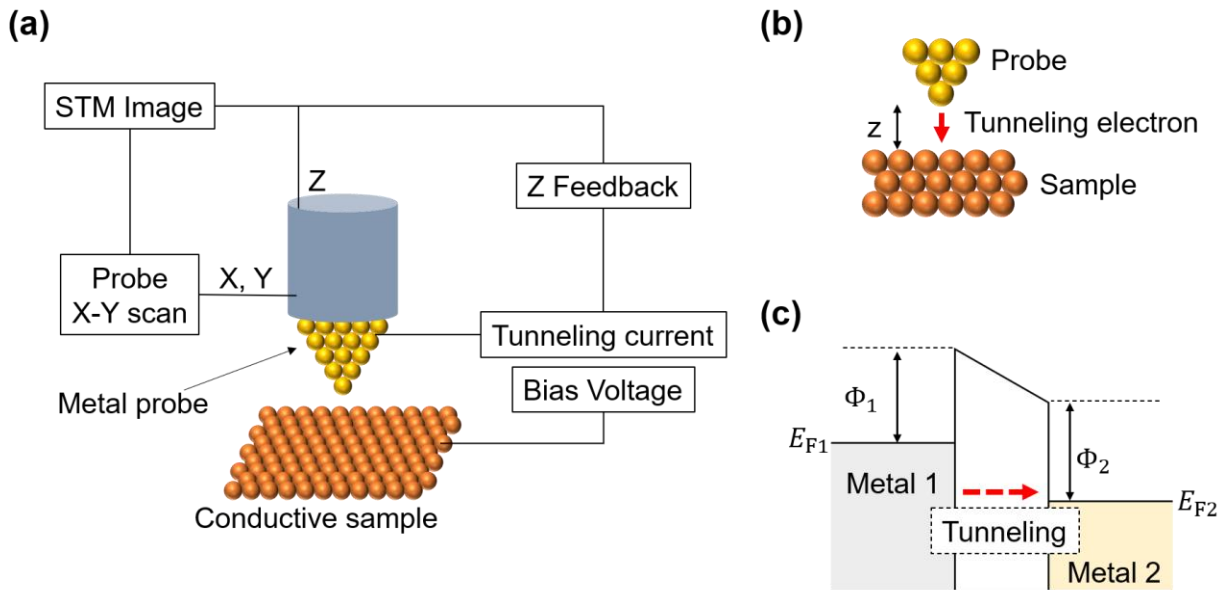


図 3.2.1 STM の原理

(a)装置の構成 (b) プローブ-試料間のトンネル効果 (c) トンネル障壁

3.2.2 走査型近接場光学顕微鏡

光近接場を励起源、あるいは観測対象として用いた走査型プローブ顕微鏡を SNOM という。本研究では、プローブと試料の距離制御に、前節で説明した STM 制御を用いる。

SNOM 計測はプローブと試料との近接場光相互作用による観測であることから破壊観測であるため、観測手法によって捉えられる現象が異なり、SNOM 計測における測定方法の選択は重要である。ここではまず各測定方法 [5] について説明する。

SNOM の測定モードを図 3.2.2 に示す。a は照明モードと呼ばれ、先鋭化させた光ファイバプローブの先端に生じる光近接場を励起源とし、試料から透過する光を計測する。b は集光モードと呼ばれ、光が照射された試料から発生する光近接場を、光ファイバプローブ先端との近接場光相互作用によって分極場としてファイバー内を伝搬させ計測する。c は暗視野モードと呼ばれ、試料に臨界角を超える角度で照射された光によって生じる試料表面のエバネッセント波を、光ファイバプローブで計測する。d は反射モードと呼ばれ、光ファイバプローブを光源とし、試料との近接場光相互作用を計測する。e は散乱型と呼ばれ、光が照射された試料から発生する光近接場を、先鋭な金属プローブの先端で散乱し、その散乱光を計測する。

本研究では、金属プローブ先端に発生する局所増強電場を光源として、集光モードで計測を行なっている。

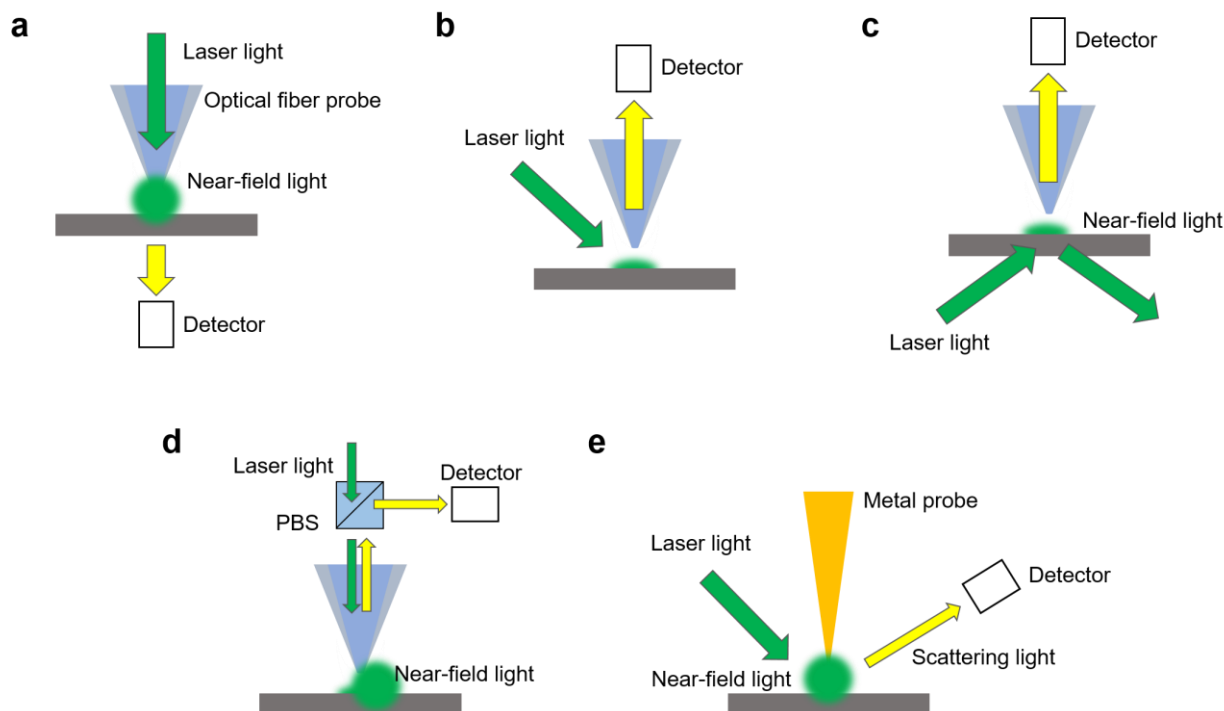


図 3.2.2 近接場光学顕微鏡の光学系

3.2.3 装置構成

本研究での観察は、新しく開発した上下ダブルプローブ SNOM によって行う。装置は超高真空高磁場 STM 制御 SNOM 装置 (UNISOKU USM-1300S) をベースとして開発した。装置の外観を図 3.2.3、装置の概略図を図 3.2.4 に示す。また、装置の設計図を図 3.2.5 - 10 に示す (設計図は UNISOKU より許可を得て記載している)。後述するが、この装置は極低温高磁場下で測定にも対応しているため、超伝導磁石とクライオスタットを有し、装置の全長は 2.5 m を超える。そのため、本装置は半地下構造の実験室に設置している。半地下構造では、室温管理のため空調を冷房設定にすると実験室内が負圧になり、地中からの湿気で装置が錆びてしまうため、常に除湿設定にしてある。また、本学は鉄道車両の通る線路 (最寄り駅 JR 甲府駅) から 1.2 km 以上離れているため、実験下における振動の影響も非常に少ない。

上下のプローブは、サンプルステージの上下面に配したチューブピエゾから成るチューブスキャナーにそれぞれ取り付けられ、室温下で約 4 μm 四方程度の範囲を走査できる。また、サンプルステージと上部ピエゾスキャナーはそれぞれシェアピエゾによって大きく移動でき、可動範囲は各軸方向に 2 mm である。ホルダに取り付けられたプローブやサンプルは転換室でロッドに装着し、インサート SPM ヘッド内へと送り、下部プローブホルダ、サンプルホルダ、上部プローブホルダの順に取り付ける。下部プローブ

ブはバネによって光ファイバーが押し付けられるように接続されるようになっている。上部プローブには光ファイバーを接続する機構はないため、金属プローブを装着する。

上下のプローブは共に STM 制御の高空間分解能位置制御により、試料上面および下面の両方の精密走査が可能である (図 3.2.4b)。プローブ位置の熱ドリフトの典型的な値は、室温動作において 3 nm/h 以下である。

この装置の真空系は、試料導入室に繋がれたロータリーポンプ (CF29PR, varian 社), ターボ分子ポンプ (Turbo-V 81-AG, varian 社), 試料転換室に繋がれたイオンポンプ (PIC-050A-NP, キャノンアネルバ社) から成り、超高真空 ($< 10^{-8}$ Pa) に到達する。また、本実験では使用しないが、液体ヘリウム温度 (4 K) で測定可能にするクライオスタットを有し、超伝導磁石によって最大 9 T の磁場を試料に印可することができる。ジアルールエテンの低温下での量子収率の変化や、磁性をもつジアルールエテンの高磁場下における局所観測など、多種計測が期待できる。

下側の SNOM 用光ファイバープローブとサンプルホルダは、シェアピエゾによる慣性駆動を伴う粗動機構を有しているため、上下プローブの相対位置は、上側の金属プローブ先端の水平面内の位置を基準にして正確に制御することができる (図 3.2.4a)。

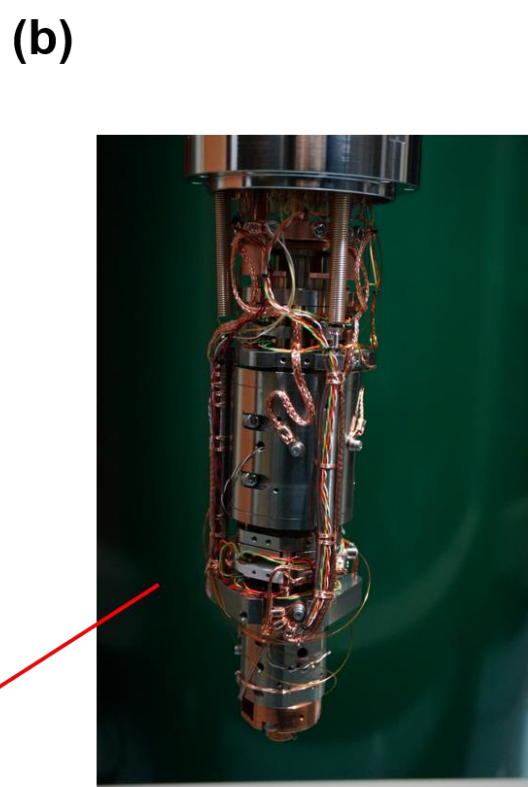


図 3.2.3 上下ダブルプローブ SNOM の外観.
(a)装置全体 (b)ヘッド内部

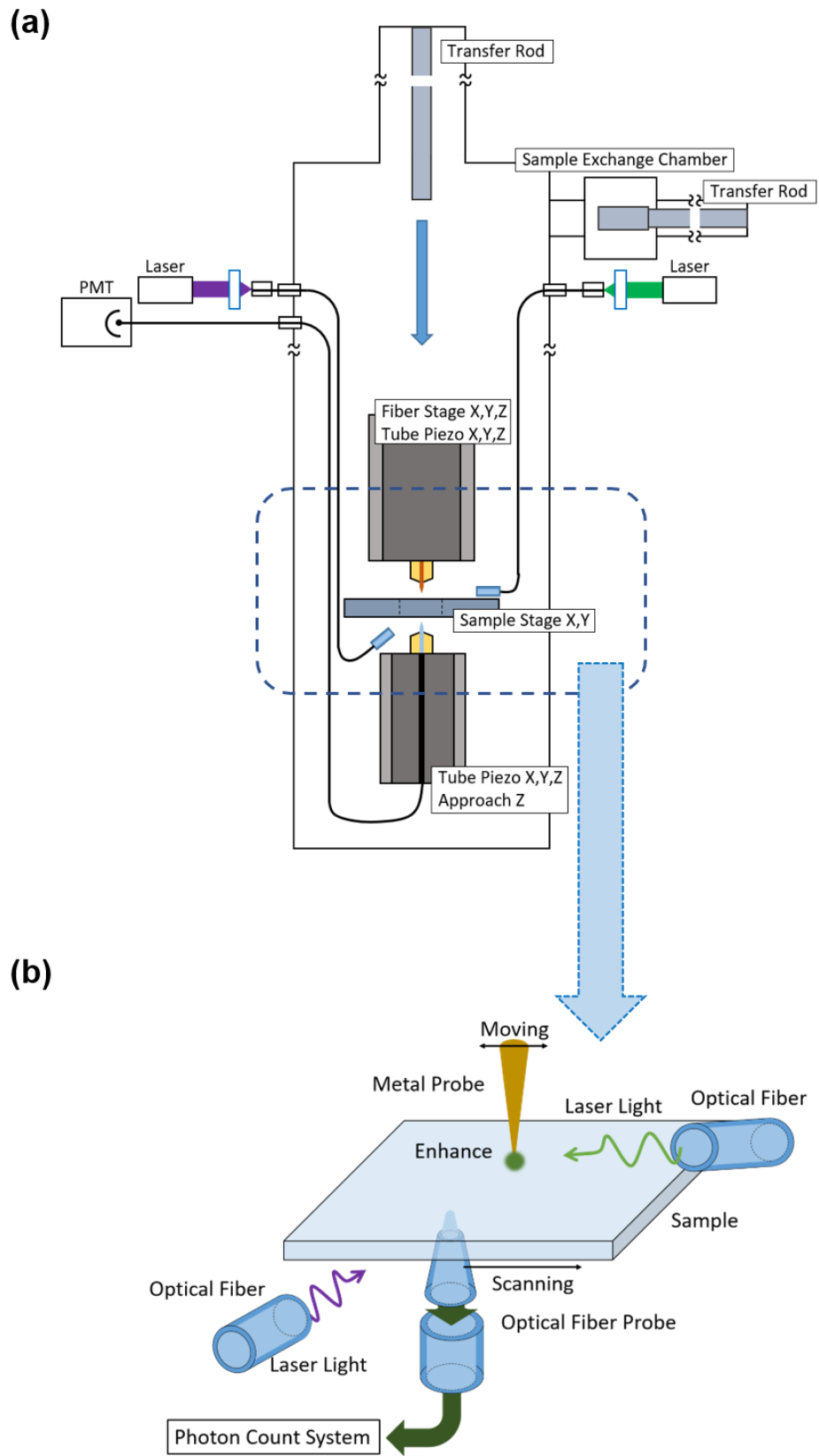


図 3.2.4 上下ダブルプローブ SNOM (a)全体の概略図 (b)測定概略図

ファイバー配置

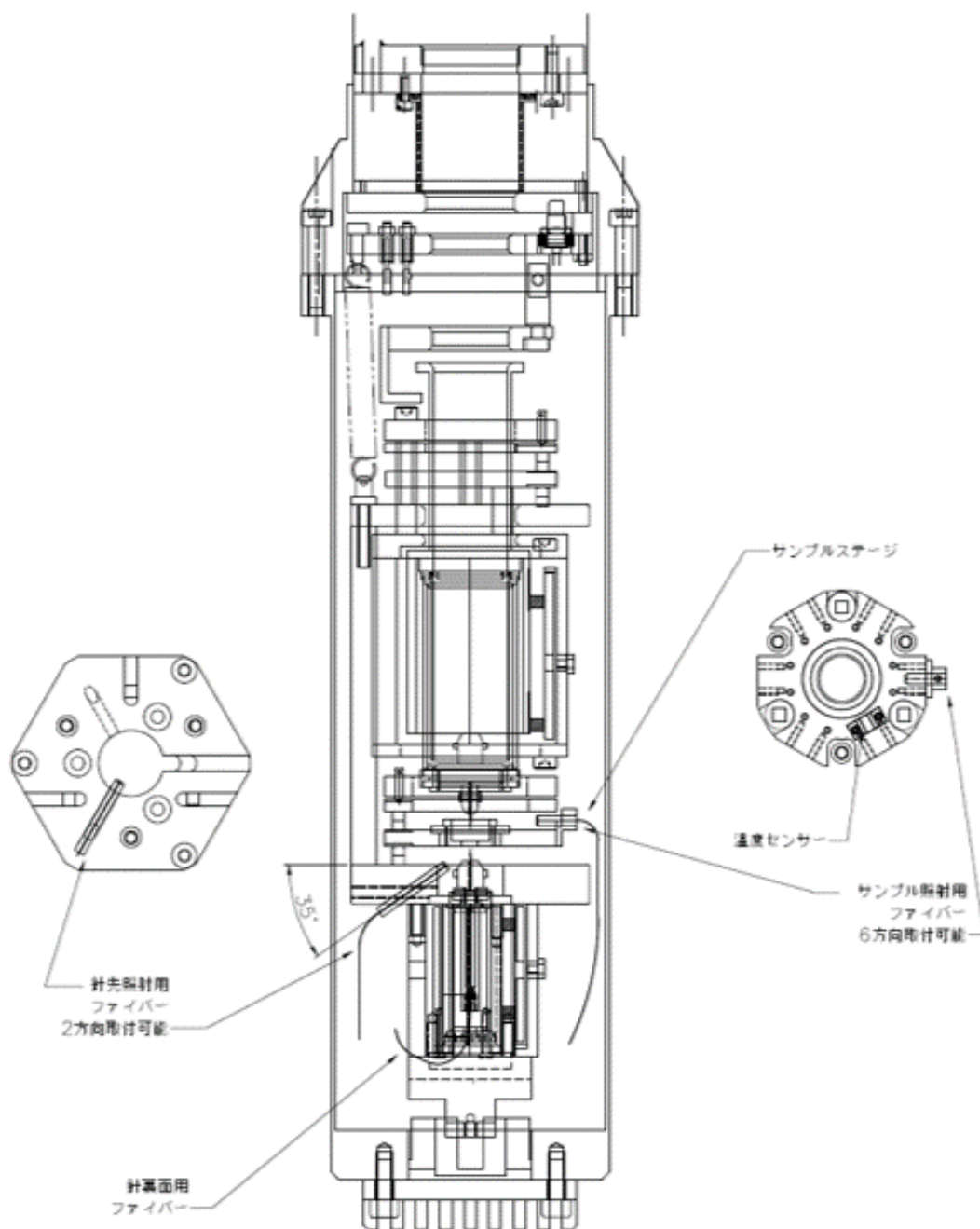


図 3.2.5 ファイバー配置

STMヘッド フリー状態

STMヘッド ロック状態

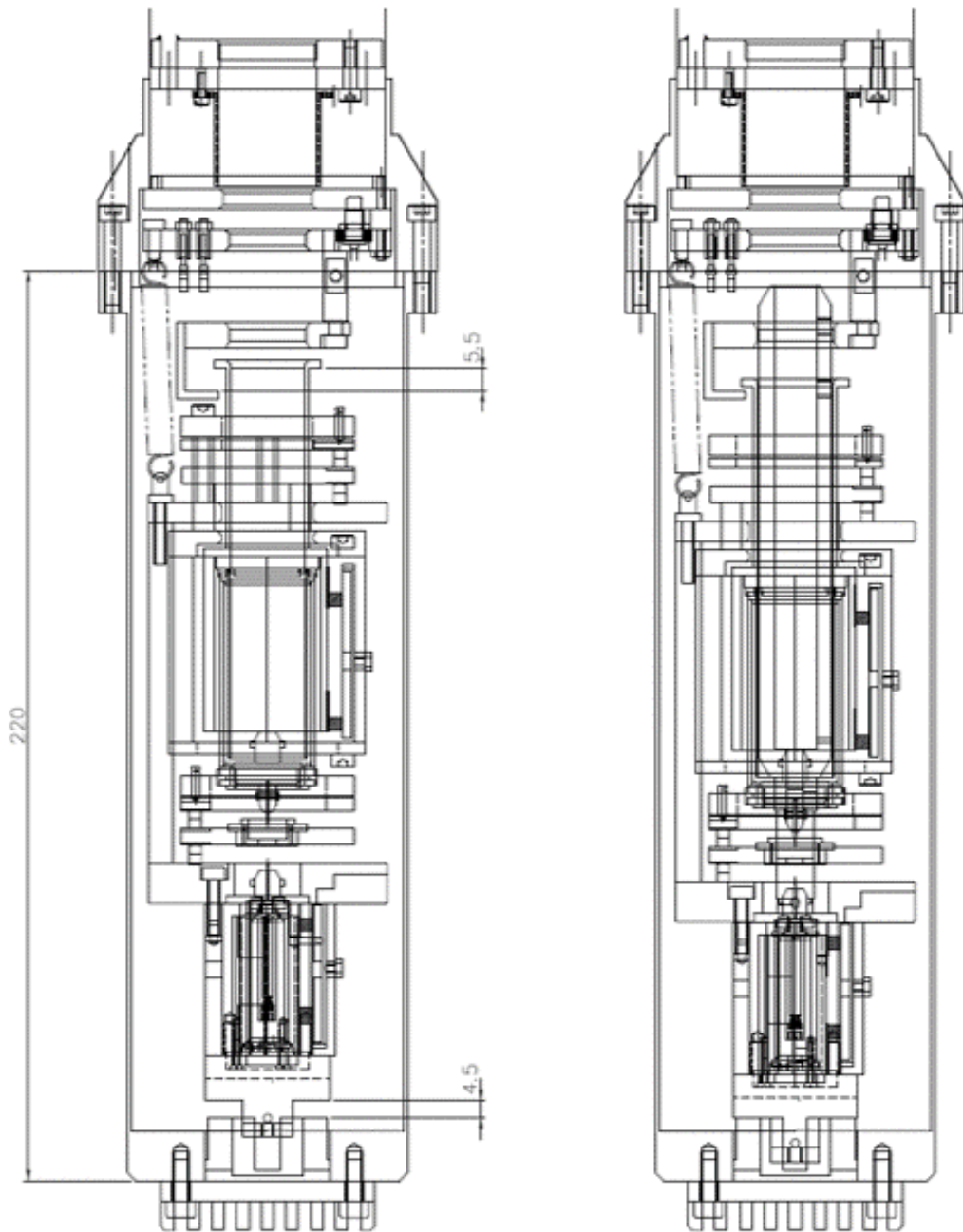


図 3.2.6 STM ヘッドのロック・フリー状態

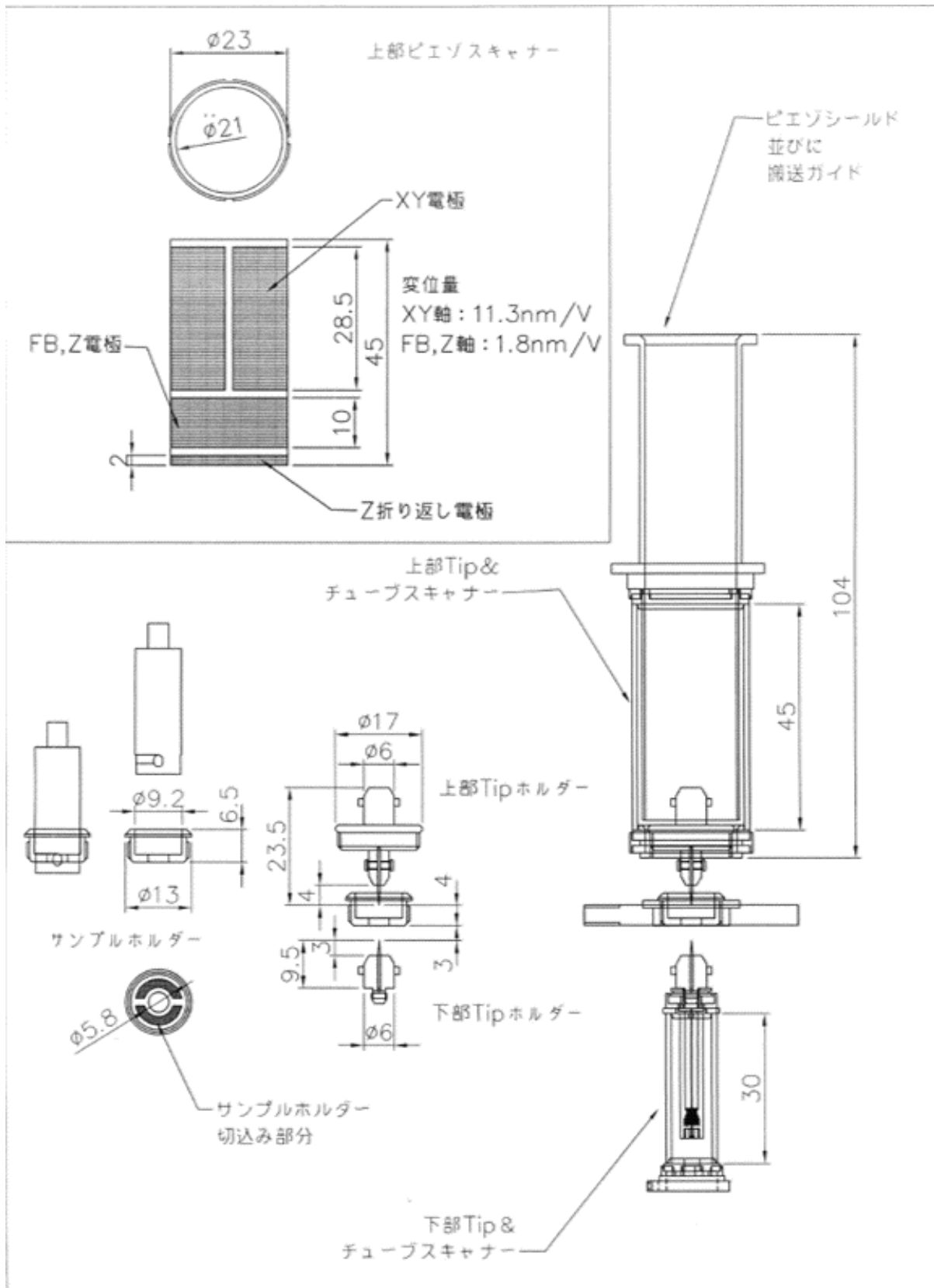


図 3.2.7 ホルダ付近とチューブピエゾ

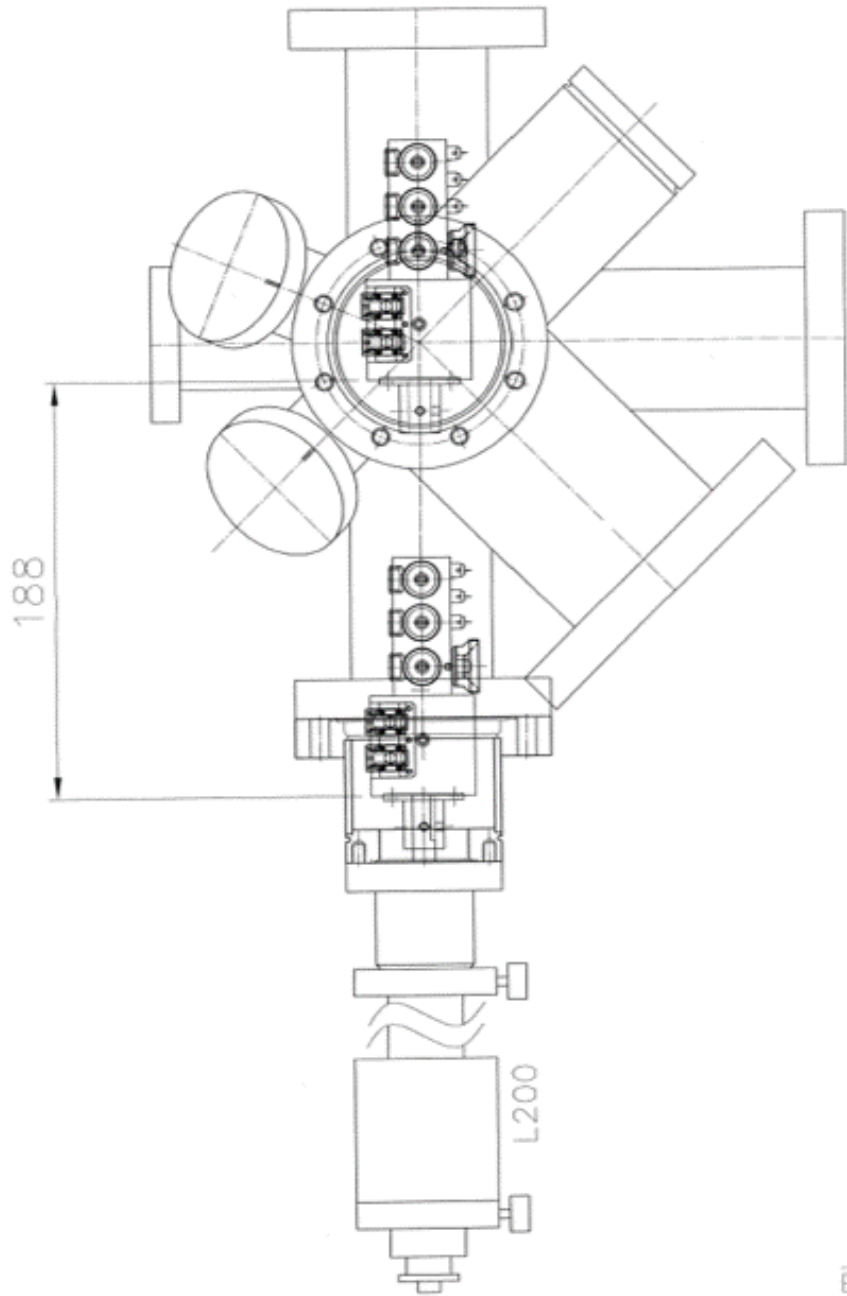


图 3.2.8 轉換室

新型1300型インサートヘッド&クライオスタット

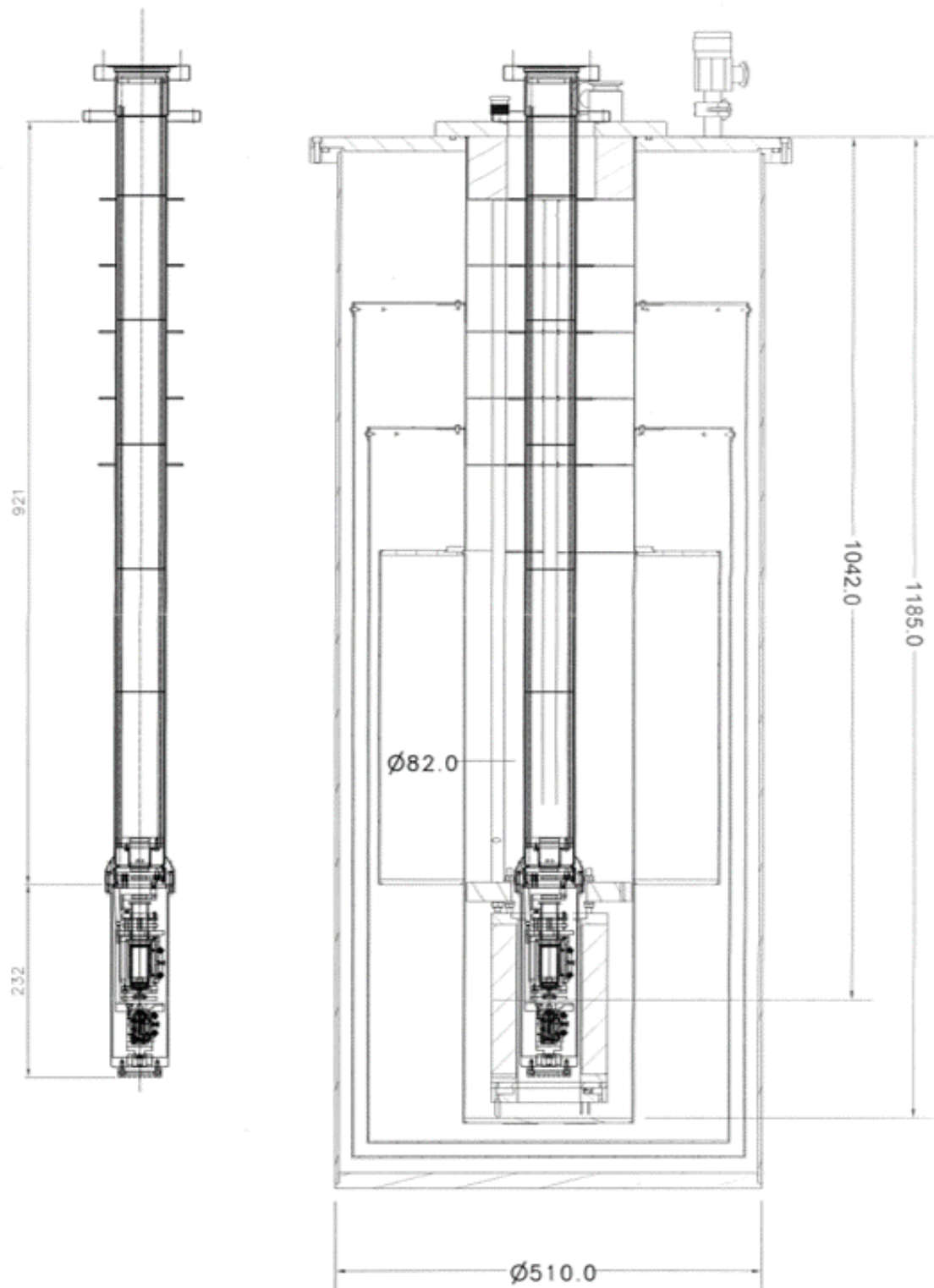


図 3.2.9 インサートヘッドとクライオスタット

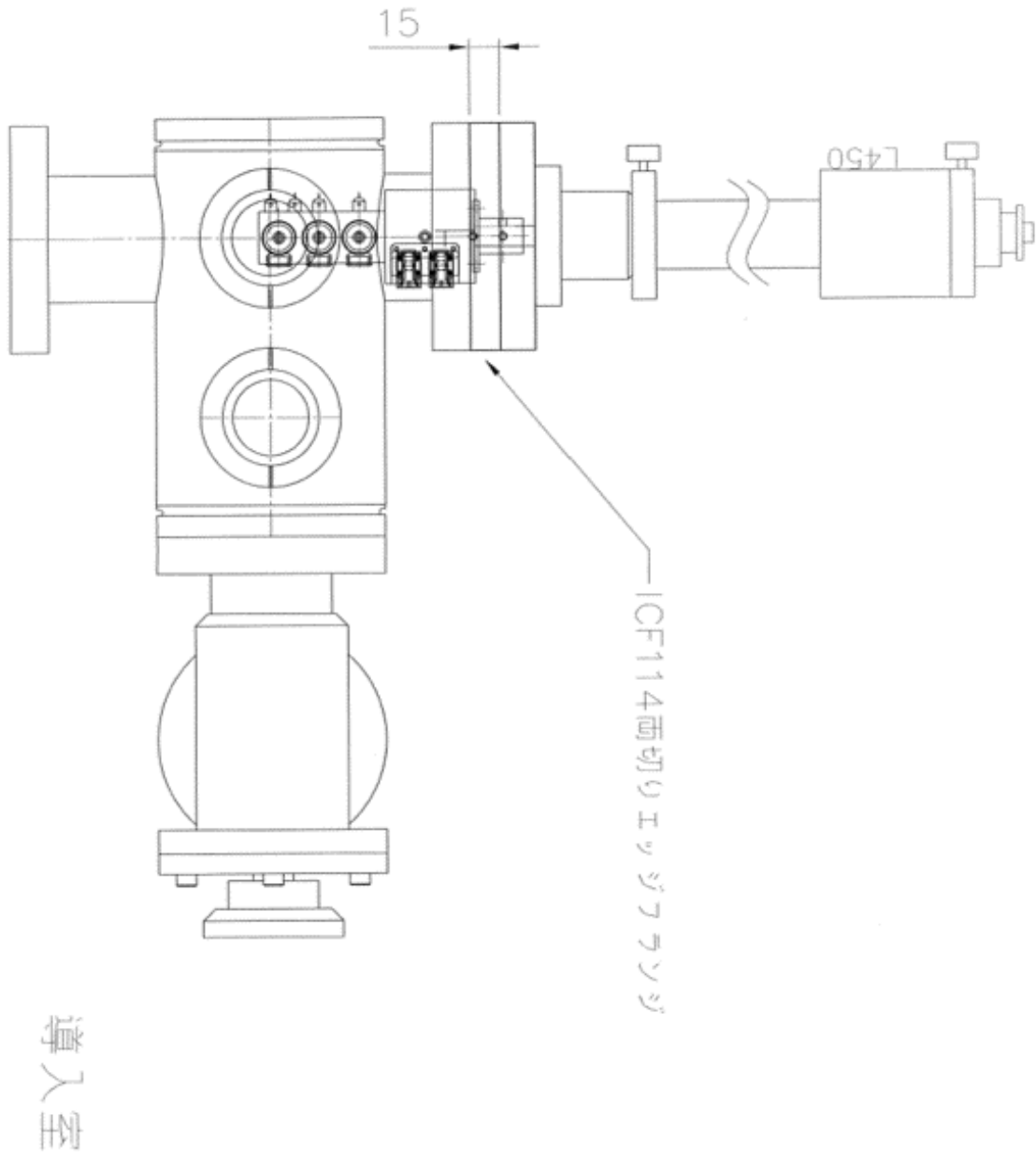


図 3.2.10 導入室

次に制御のシステム図を図 3.2.11 に示す. 上下プローブの制御には, Unisoku 社製のコントローラーと DSP ボード (SR2-A810, SR-Mk2, softDB 社)を用いて作製したコントローラーを使用している.

フォトンカウントは光電子増倍管 (H7421-40, 浜松ホトニクス社製)で光電流に変換し, 増幅器で調節した後, Discriminator で一定の閾値を超えた信号を 1 フォトンとしている (図 3.2.12). 本実験ではこの閾値を, 励起用レーザー光 (532 nm) を照射時に 0 カウントになるように設定している.

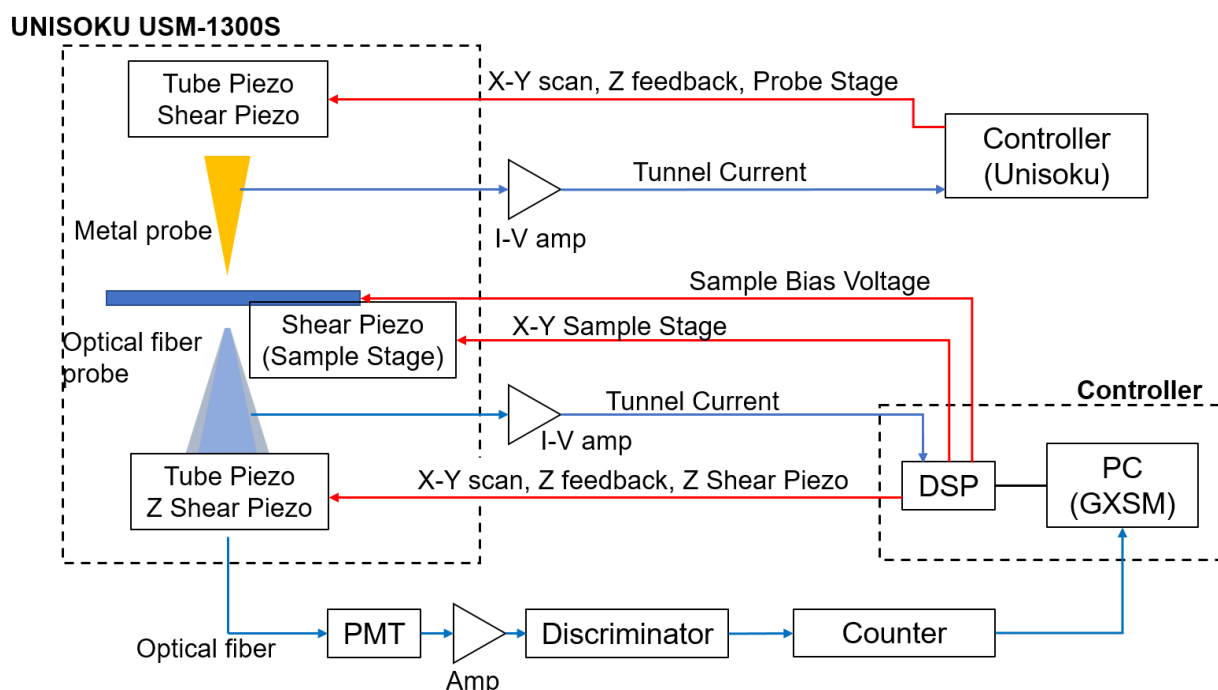


図 3.2.11 上下ダブルプローブ SNOM の制御系概図

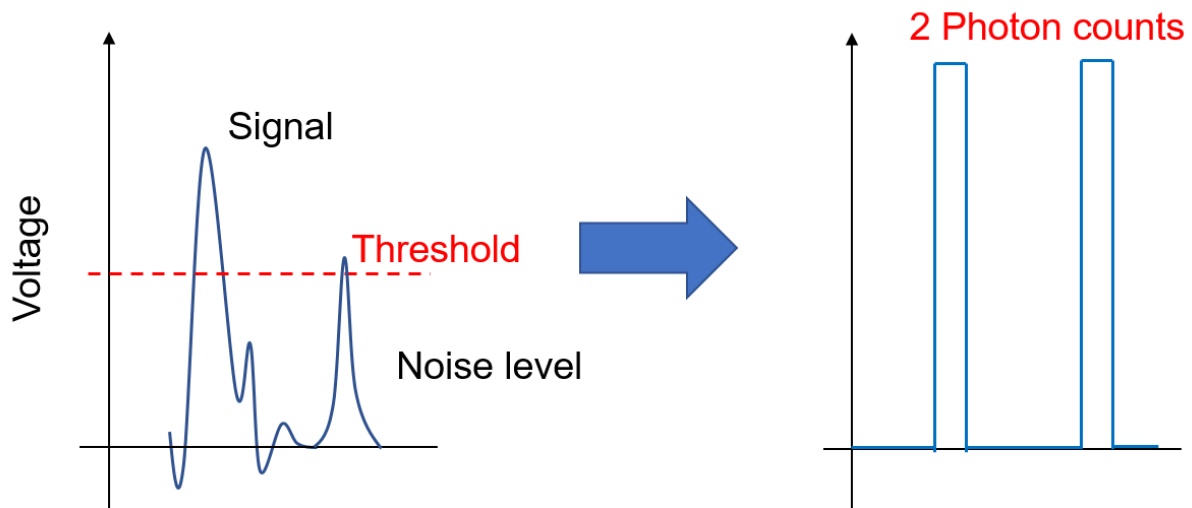


図 3.2.12 フォトンカウントの閾値

また図 3.2.11 では省略してあるが、DSP ボードからピエゾへの出力の間には、ピエゾ駆動用のアンプが設けてある。このピエゾ駆動用のアンプを自作した。スキャナー用のチューブピエゾの駆動アンプと、慣性駆動による粗動用のシェアピエゾの駆動アンプの回路図を、それぞれ図 3.2.13, 図 3.2.14 を示す。シェアピエゾとチューブピエゾ共に、最大で±150 V の高電圧を印可するためのアンプである。増幅器であるため等価的にインダクタンス成分をもち、またピエゾは容量負荷であるため、発振を防ぐために出力端に 1k Ω の位相補償用抵抗を入れている。また、増幅部に構成されるトランジスタ (2SC3632, 2SA1413) の全損失はアイドル時の 1/10 であるが、1-2 分程度で徐々に熱暴走するため、放熱器が必須である。今回は小型の放熱器を付けているが、1 カ月以上の連続使用でも問題なく動作している。

ここでシェアピエゾによる慣性駆動について説明する。前述した通りチューブピエゾは試料表面で探針を精密に走査するために用いられるが、探針と試料表面が十分離れている状態からトンネル電流を検出できる距離まで近づけるために、チューブピエゾ微動系に取り付けたシェアピエゾ慣性駆動系を用いる。図 3.2.15 に慣性駆動の原理を示す。シェアピエゾの下端は固定されており、上端のチューブピエゾとの接点は滑るようになっている。(i) まずのシェアピエゾへの印加電圧が 0 のところからスタートする。(ii) その後、印加電圧を徐々に上げていくとシェアピエゾが変形していくが、接点の摩擦によってチューブピエゾは右側に押し出される。(iii) 印加電圧を急激に降下させると、シェアピエゾとチューブピエゾの接点が滑り、チューブピエゾは元の位置(i)より押し出された状態になる。この動作を繰り返すことで探針を試料表面へ徐々に近づけることや、試料表面との水平位置を大きく移動させることができる。

慣性駆動用のアンプ (図 3.2.14) は、前述した通り急激な電圧変化を利用するが、容量負荷であるピエゾの両端の電圧を急激に降下変化させるには瞬間的に大電流が必要となる。そこで作製した回路では、ピエゾの両端を短絡するように出力端に MOSFET

(FQP4P40, FQP6N40C)を入れた。図 3.2.14 の上部分が増幅部，下部分が微分回路となっている。ここにノコギリ波は入力されると，微分回路によってパルスが生成される。そのパルスによって出力端下の MOSFET がオン・オフされることで，ピエゾの電圧が印加される側を短絡させることができる。パルスが入力されない MOSFET がオフのときはゲート・ソース間に大電圧がかかり，オンしたときには瞬間的な大電流が流れるが，ドレイン電流とゲート・ソース間電圧の定格がともに大きい FET が手に入らなかったため，電圧の正負に対応した N 型，P 型それぞれの MOSFET の前段に整流用ダイオードを直列で入れている。このダイオードによってそれぞれの MOSFET のゲート・ソース間電圧が定格を超えなくなり，破損を防ぐことができる。MOSFET によるピエゾ両端を短絡する回路を，容量負荷を繋いでテストした際のオシロスコープの画面を図 3.2.16 に示す。容量負荷には，本装置に取り付けられているピエゾと同程度の 10 nF のコンデンサを用いている。図 3.2.16 a の黄色線は MOSFET による短絡がない場合の容量負荷にかかる電圧，図 3.2.16 b の黄色線は短絡がある場合である。MOSFET による短絡がない場合は，150 V から 0 V まで電圧降下するのに約 120 μ s かかっている，短絡がある場合では約 10 μ s で降下しており，正常に機能していることがわかる。シェアピエゾによる慣性駆動は，本装置の機構で滑りを正確に見積もってはいないが，実際のピエゾの挙動からおおよそ 10 V/ μ s 以上の電圧変化であれば問題なく動作することも確認している。

ピエゾ駆動用のアンプは，一般的に数万円程度の高価な高電圧パワーオペアンプを使用するが，今回の製作した回路は 1 つ 100 円程度のトランジスタで構成されているため，非常に安価である。

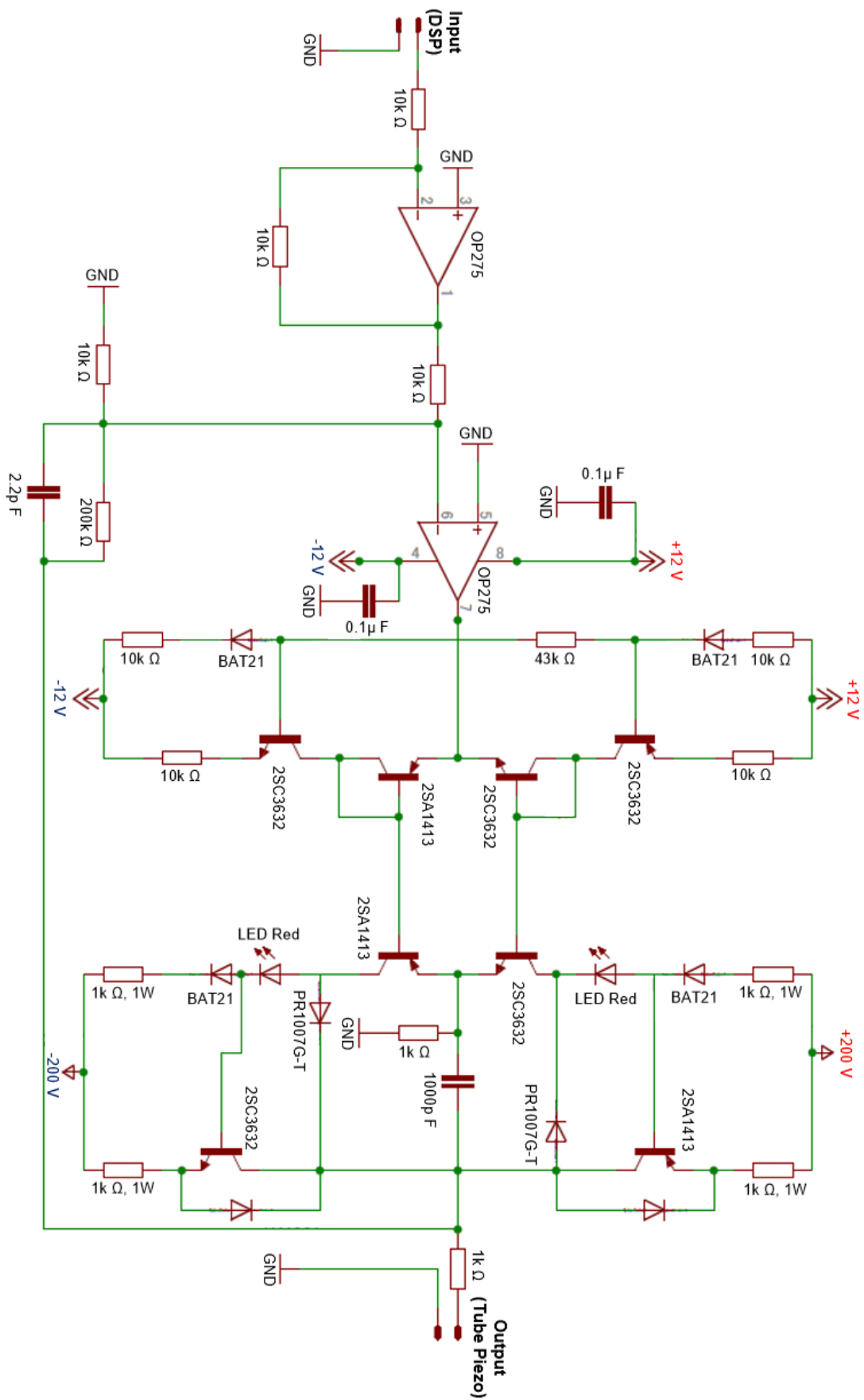


図 3.2.13 チューブピエゾ (スキャナー) 駆動用アンプ

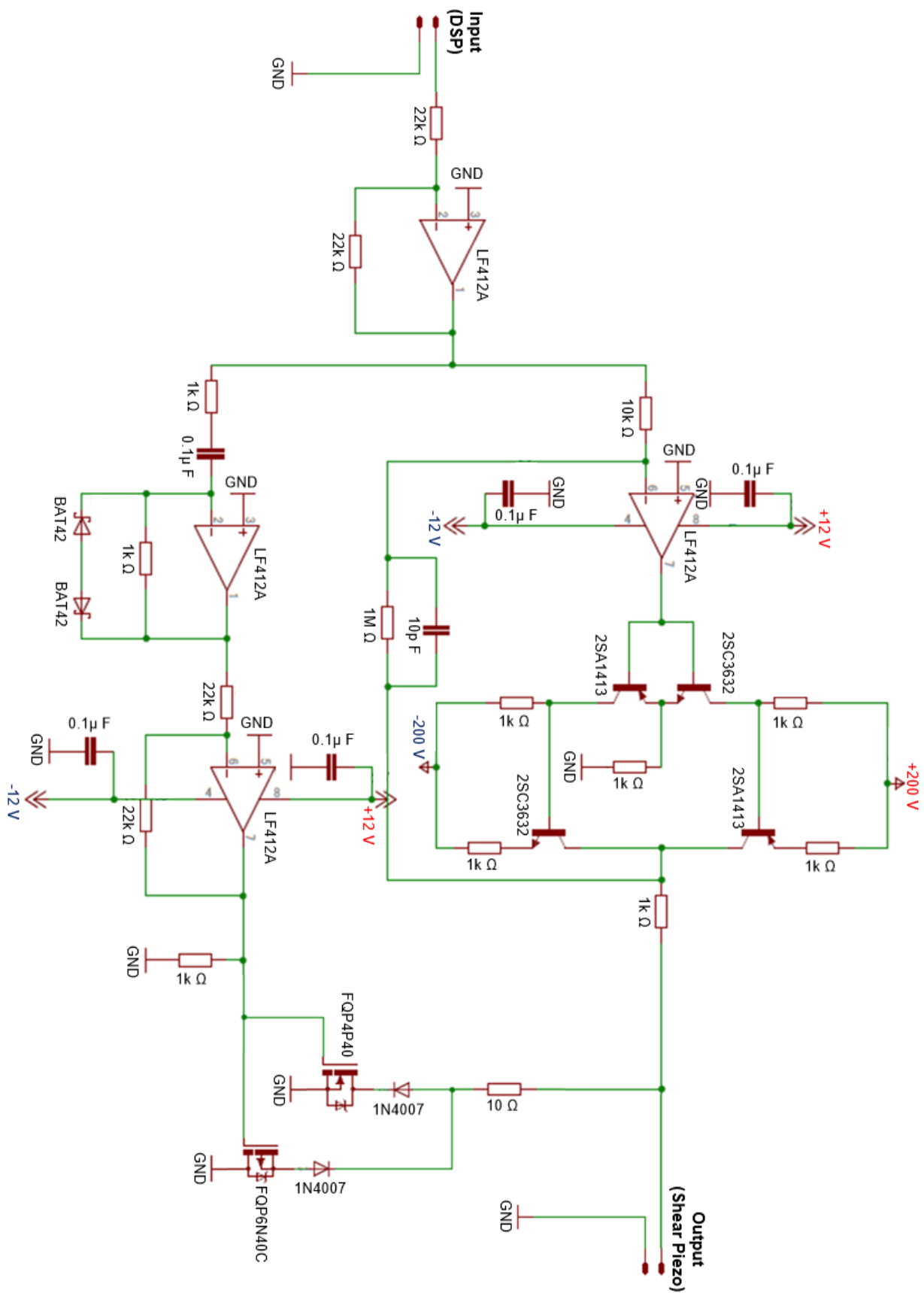


図 3.2.14 慣性駆動用アンプ (シェアピエゾ)

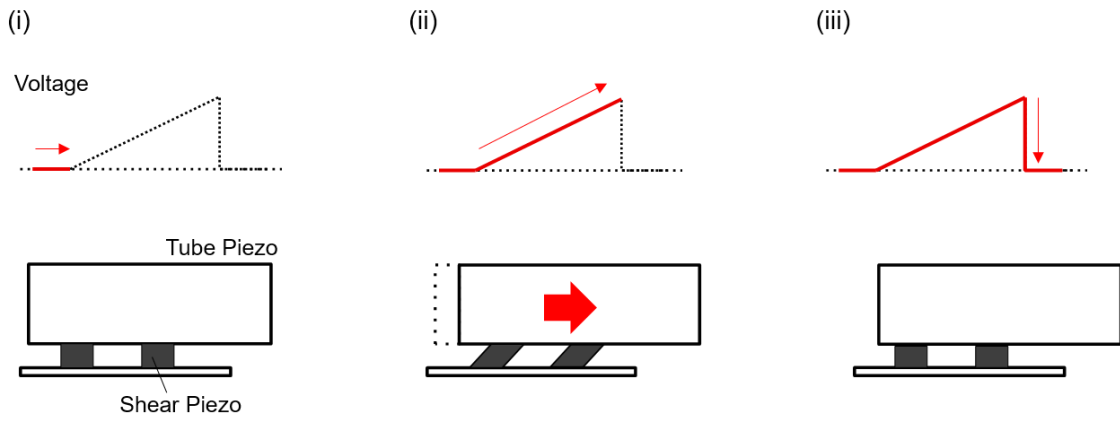
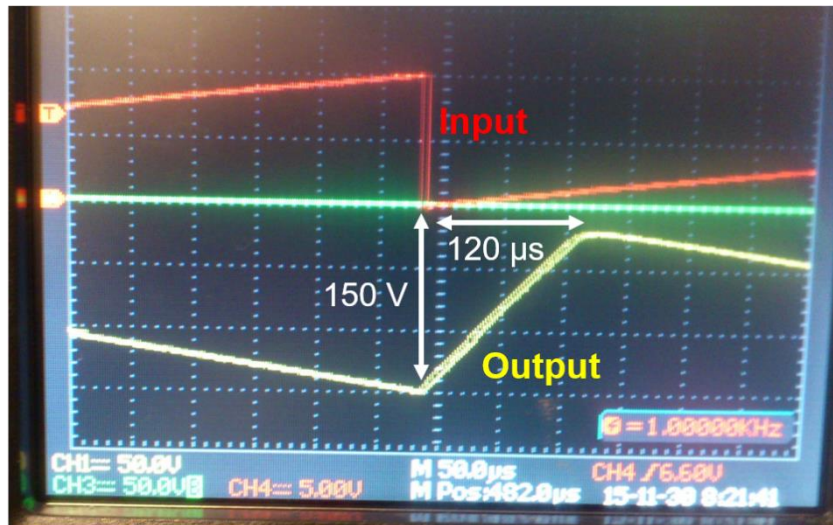


図 3.2.15 シェアピエゾによる慣性駆動の原理

(a)



(b)

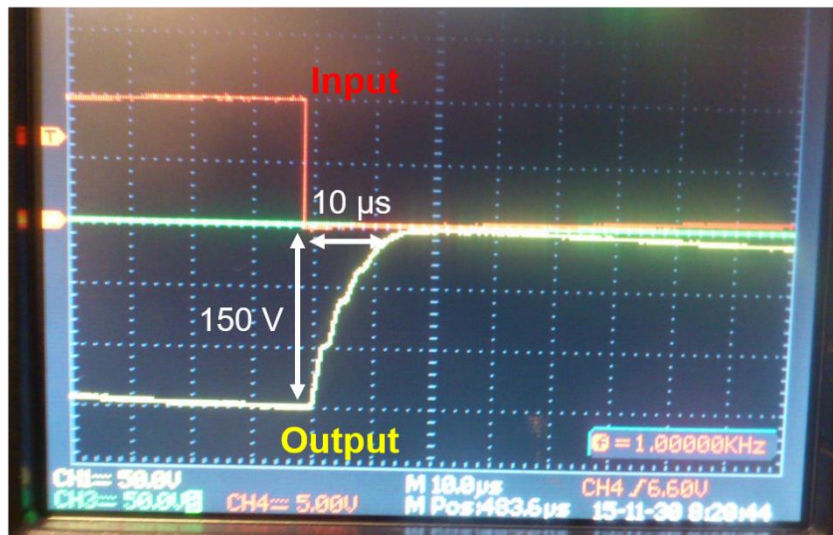


図 3.2.16 MOSFET によるショート回路の試験. 容量負荷 10 nF, Input と Output 波形はそれぞれ慣性駆動用アンプ (図 3.2.15) の入出力端の電圧値 (a)MOSFET のショートなし (b)MOSFET のショートあり

3.2.4 上下プローブの位置調整

この研究では, チューブピエゾによって走査可能な $2 \mu\text{m}$ の測定範囲にわたって水平面内の2つのプローブの相対位置を維持する必要がある. 本節では, 上下プローブの位置合わせ方法について説明する.

上下プローブの相対位置は、プローブ間の静電容量の変化を測定することで、精密に調整する。サンプルと上下プローブの詳しい位置関係を図 3.2.17 a を示す。3.2.3 節のはじめに説明した通り、上下プローブは共にチューブピエゾスキャナーに取り付けられ、上側プローブのチューブピエゾとサンプルステージはそれぞれシエアピエゾによる水平面内の粗動機構（慣性駆動）を持っている。サンプルステージプローブの位置合わせを行うため試料に近い位置に直径 0.5 mm の穴を開けたサンプルホルダを作製し（図 3.2.17 b）、プローブを穴に通してプローブ間の静電容量変化を測定し、精密な位置調整を行なった。

プローブ先端から成る静電容量による位置調整についての概略図を図 3.2.18 に示す。絶縁体の誘電率を ϵ 、導体間の距離を d 、絶縁体を挟んでいる導体の面積を S とすると、静電容量 C は次のようになる。

$$C = \epsilon \frac{S}{d} \quad (3.2.3)$$

ここで、装置内は超高真空であるため $\epsilon \approx \epsilon_0$ とみなせる。上下プローブ間から成る静電容量は非常に小さいが、片側のプローブに交流バイアスを印可し、もう片側のプローブに流れる電流値との位相差をロックインアンプによって測定することで、精密な位置調整が可能になる。

次に、詳しい位置調整の手順を説明する。位置合わせを始める前の各プローブ、サンプルがホルダにセットされた状態では、上下プローブ間の距離が離れているため、先端間の位置による静電容量変化が非常に小さく、ホルダ間から成る静電容量が支配的になり、相対位置を推定することはできない。そこで、まず上下プローブ先端の相対位置を大まかに合わせるため、サンプルホルダの穴に上下のプローブを入れる、粗い位置調整を行なう。ホルダ間の静電容量が最大となる位置は、プローブとサンプルホルダの穴との位置が一致する位置とは異なるため、粗動機構（サンプルステージ、上側プローブ）の可動範囲の最大ステップ数の情報をもとに中心に合わせる。慣性駆動のため、可動域のステップ数は常に一致するわけではないが、可動域 1-2 mm に対しサンプルステージの穴は直径 0.5 mm であるため、可動域最大のステップ数の半分に合わせれば、おおよそ穴の直径内におさまる。ここで注意することは、図 3.2.5 からホルダをセットしているステージは 3 本の軸で支えられているため、例えば x 軸方向へ可動域を超えて慣性駆動を繰り返すと、軸がずれて y 方向の位置もずれてしまうことである。これをなるべく避けるため、あらかじめ x, y 方向に何度か往復して最大移動量を記録し、可動域を超えた移動をなるべく抑え、軸ずれを軽減する必要がある。実際に上側プローブの x 軸方向に可動域の端から端まで動かしたときの静電容量の変化を図 3.2.19 に示す。図 3.2.19 a, b はそれぞれグラフの右端と左端で静電容量の変化が飽和しているが、これは可動域の端まで来たことを意味している。図 3.2.19 b の左端は値が一定にならずわずかに変化しているのは、先に説明した y 方向へのずれによって静電容量が変動しているためである。また、+x 方向と -x 方向で可動域のステップ数が一致しないが、これは滑りが一定ではなく、慣性駆動による移動距離が安定しないためである。あとで説明するプローブ先端間

の精密な位置調整では慣性駆動の 1 ステップあたりの移動量から位置精度を換算しており、サンプルステージの可動域の実測値が 1.22 mm, 図 3.2.19 a から可動域のステップ数が 40000 であることから, 1 ステップあたりの移動量を 30.5 nm で見積もっている。

慣性駆動のステップ数による粗い位置調整は, 下側プローブが固定であるため, はじめにサンプルステージを下側プローブに合わせる。ステップ数によって位置調整した後, 下側プローブをサンプルに近づけていき, サンプルとのフィードバック信号 (トンネル電流) が来ないことを確認することで, 粗い位置合わせを完了する。ここで, あらかじめサンプルホルダ-プローブ先端間の距離を把握しておくため, 一度サンプルホルダの端で表面にアプローチし, 距離を把握しておく。また, 穴の縁に近い位置でプローブを通してしまった場合, 縁とプローブ間に大きなクーロン力により衝突する恐れがあるので, サンプルバイアス電圧はなるべく小さくしアプローチ速度を遅くするなど, 注意する必要がある。サンプルステージの粗い位置合わせが完了した後, 下側プローブを穴から引き抜き, 同様の手順で上側プローブの位置合わせを行なう。

次に, 静電容量変化による精密な位置調整が可能な距離まで上下プローブを近づける。位置調整には上側プローブを操作するため, 下側プローブをサンプルホルダの穴に通し, 上側プローブをアプローチしていき (ここでアプローチとはプローブ先端方向の z 軸への移動を意味する) 上下プローブ間でフィードバック信号をとる。アプローチの際はプローブ間距離の目安を推定するため, また, フィードバック信号を得るために, 交流, 直流バイアスを印可する。この時もプローブを穴に通すときと同様, プローブ間に働くクーロン力によって衝突する恐れがあるので注意する。フィードバック信号を検出した後, 上側プローブを少し離す→x, y 方向のいずれかに移動→再度アプローチ, の手順を行ない, プローブを離れた距離よりもアプローチした距離が短くなる x, y 方向に移動させ, これを繰り返しておおよその位置調整を行なっていく。

上下プローブ間でフィードバック信号が得られたら, 最後に上下プローブ間の静電容量の変化による精密な位置調整を行なう。プローブ先端間の位置調整から試料へのアプローチまでの手順を図 3.2.20 示す。図 3.2.18 に示したように, 上下プローブ間の z 軸方向の距離が一定の時, 水平方向の距離が最短の時に静電容量は最大となるので, プローブ間を 50-100 μm ほど離れた状態で, 上側プローブを x, y 方向に移動させ, プローブの位置に対して静電容量が最大となる場所を探る。このとき, なるべく上下プローブ先端間の静電容量変化が顕著に出るように, サンプルホルダは接地している。精密な位置調整による静電容量の変化を測定したグラフを図 3.2.21 に示す。はじめに静電容量が最大になるように Y 方向に位置調整を行なった後, 探針を側面が重ならなくなるまで後退させ, 静電容量が最大となるように X 方向に位置を調整した。ここで, X 方向の位置調整 (図 3.2.21 b) に比べ Y 方向の位置調整 (図 3.2.21 a) の静電容量が大きく, ピークが明瞭に表れている。これは図 3.2.21 の挿入図に示すように, Y 方向の位置調整の際の上下プローブの位置関係が, プローブ軸方向に重なる部分があったため, プローブ間の静電容量が大きくなっていったためである。

上記の調整後, 2つのプローブを一旦後退させ (図 3.2.20 b), 試料をプローブ間に挿

入し (図 3.2.20 c), 上下 SNOM 計測における水平方向のプローブ位置合わせの最適条件を確立した。

また, 位置合わせができていることを確認するため, 上側プローブで下側プローブ先端の STM 計測を行なった (図 3.2.22)。この実験は, プローブ間の衝突によってプローブ先端が破損することを危惧し, SNOM 計測終了後に行なった。2 μm \times 2 μm の範囲にプローブ先端を捉えられていることから, この手法で位置合わせが問題なく行えていることがわかる。また, 実際のプローブ先端より平坦な表面であるが, これはプローブ先端の劣化や, バイアス電圧による静電気力によってプローブが引っ張られていることなどが要因であると考えられる。

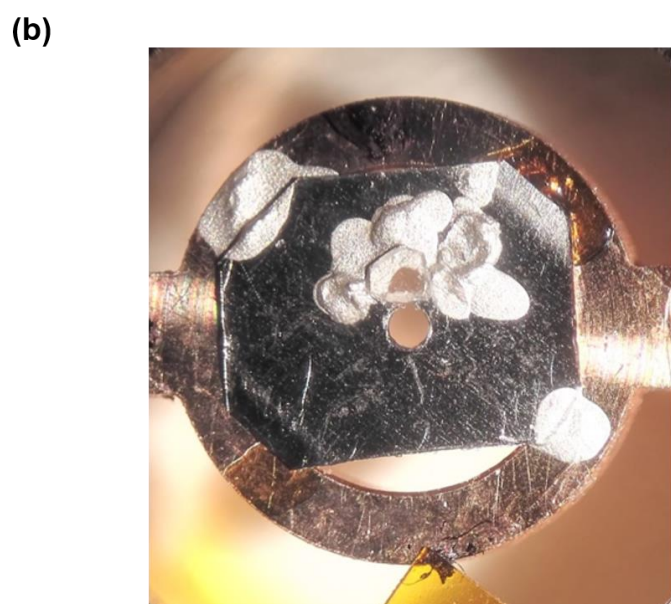
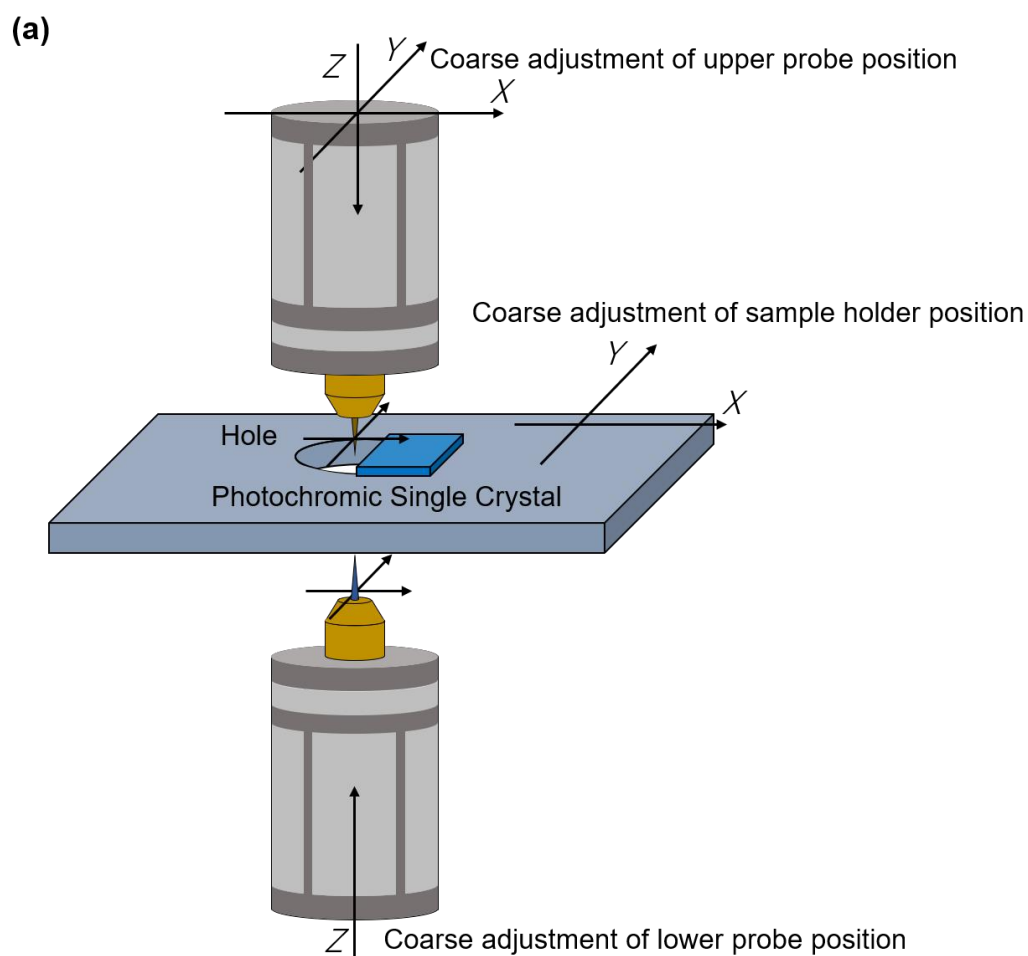


図 3.2.17 上下プローブと試料配置

(a)プローブと試料の位置関係 (b)サンプルホルダに取り付けられた試料

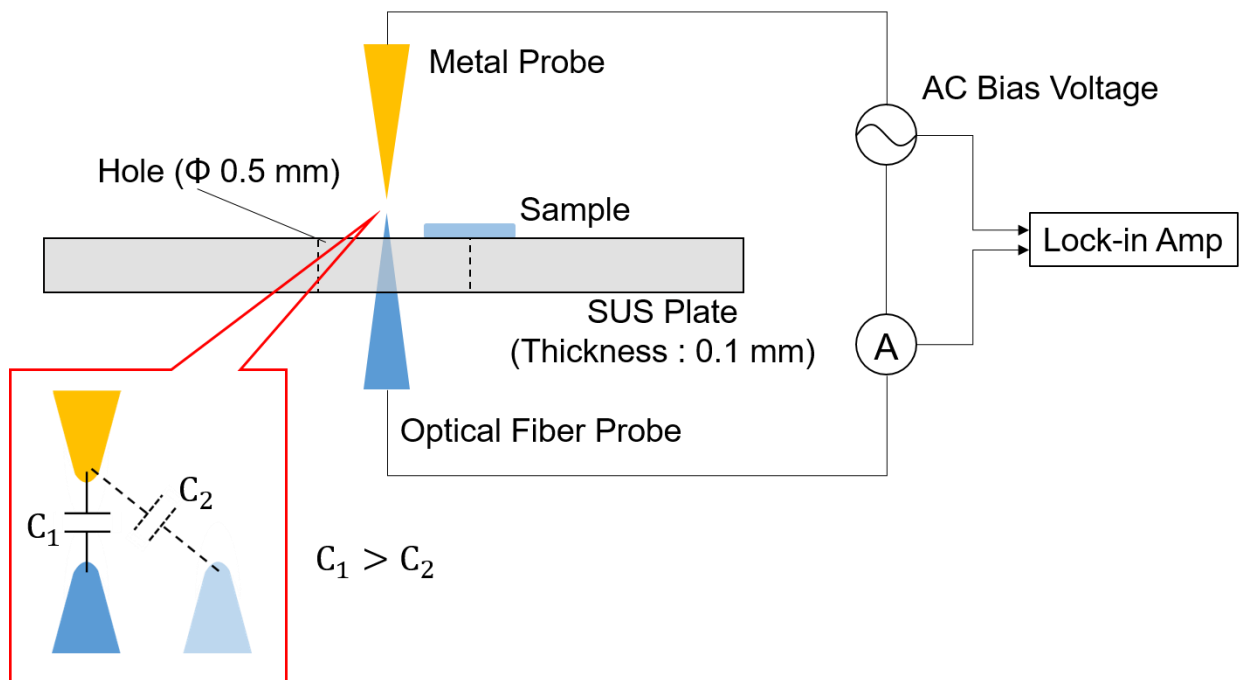


図 3.2.18 プローブ間の静電容量を用いた位置調整方法

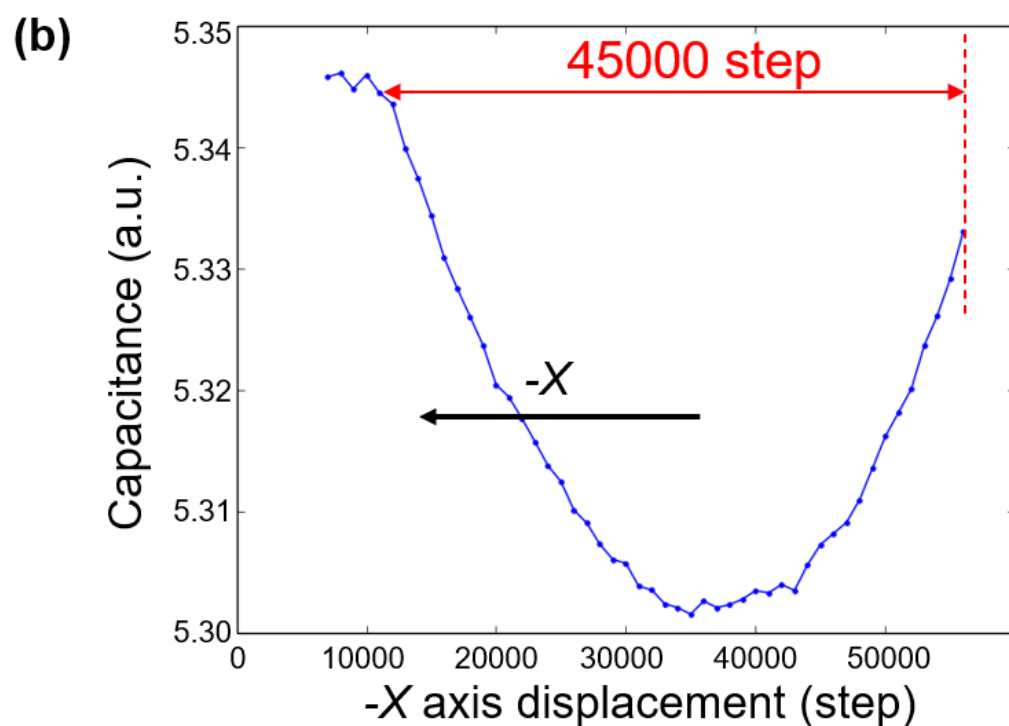
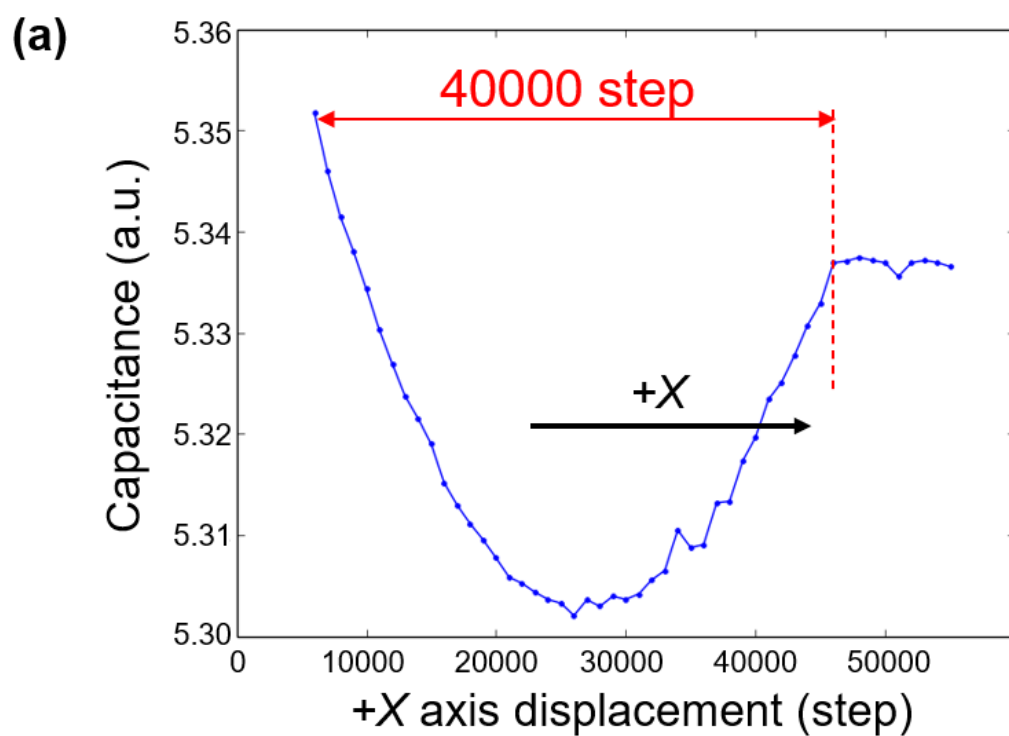


図 3.2.19 上側プローブが取り付けられたステージを x 軸方向へ可動域全体にわたって移動させたときの静電容量の変化 (a)+x 方向への移動 (b)-x 方向への移動

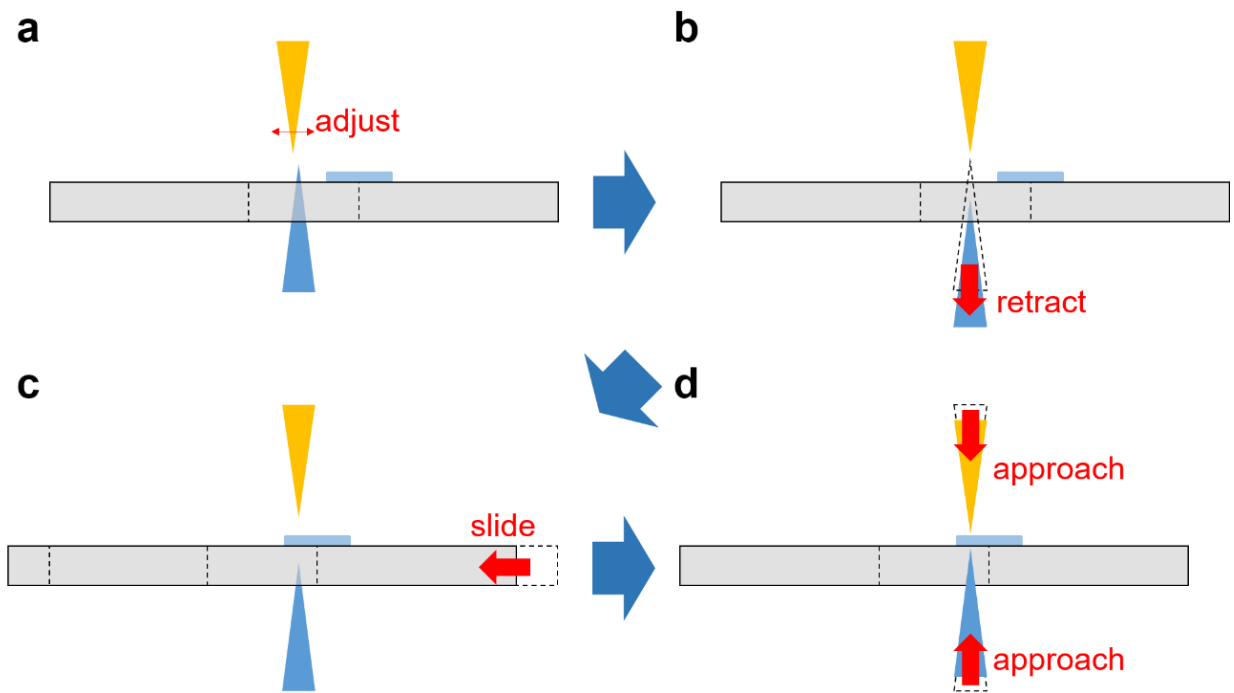


図 3.2.20 プローブ間の位置合わせからサンプルアプローチまでの手順

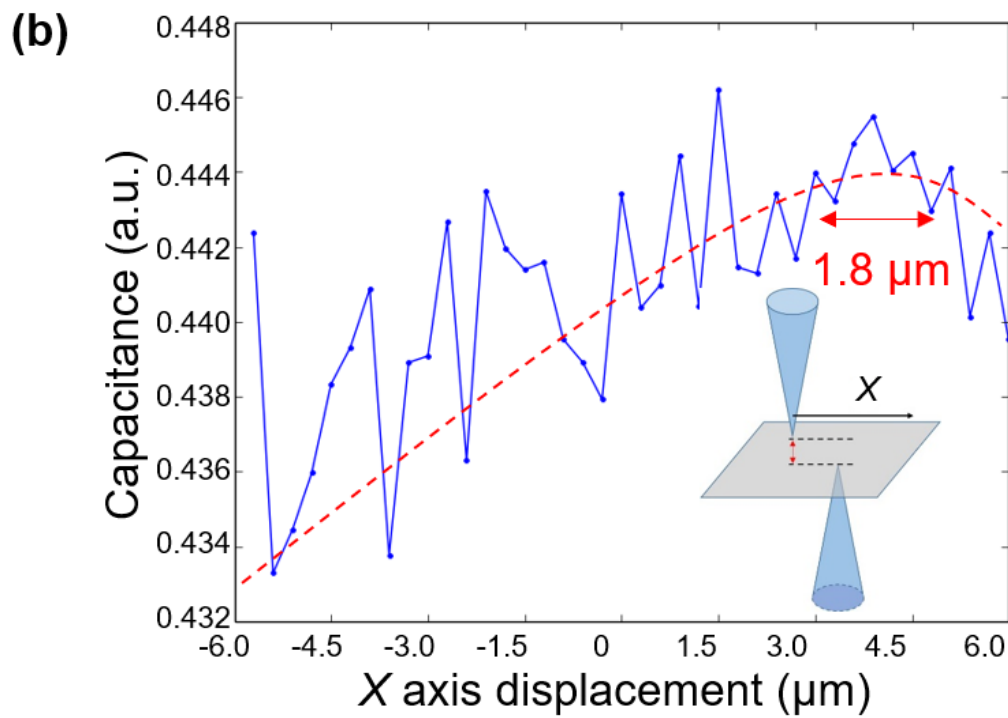
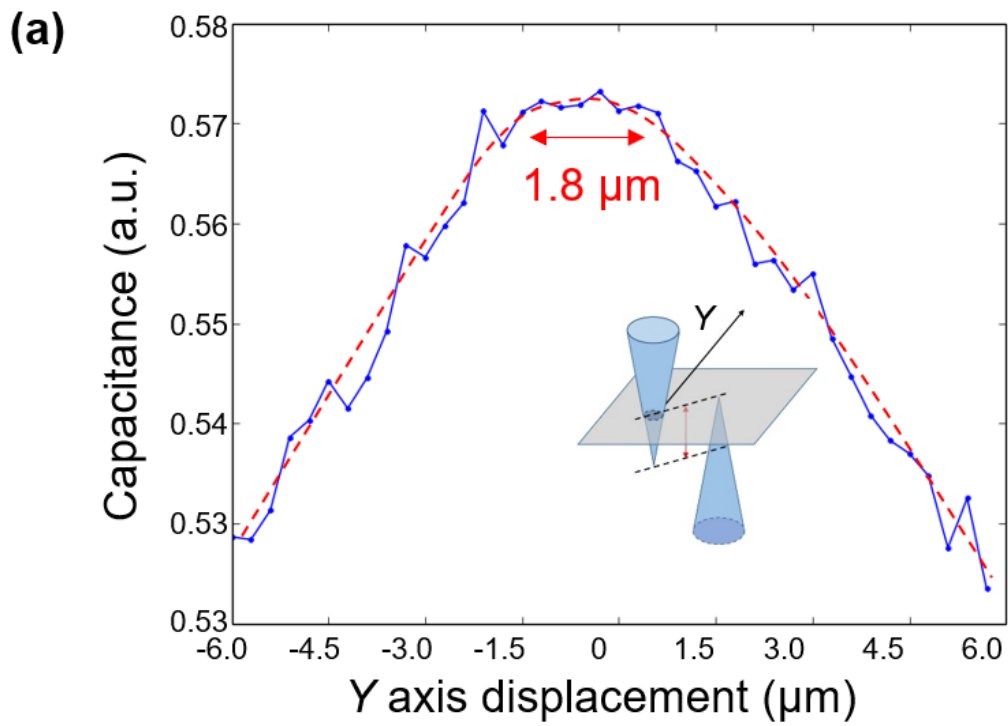


図 3.2.21 プローブ間の位置と静電容量の変化

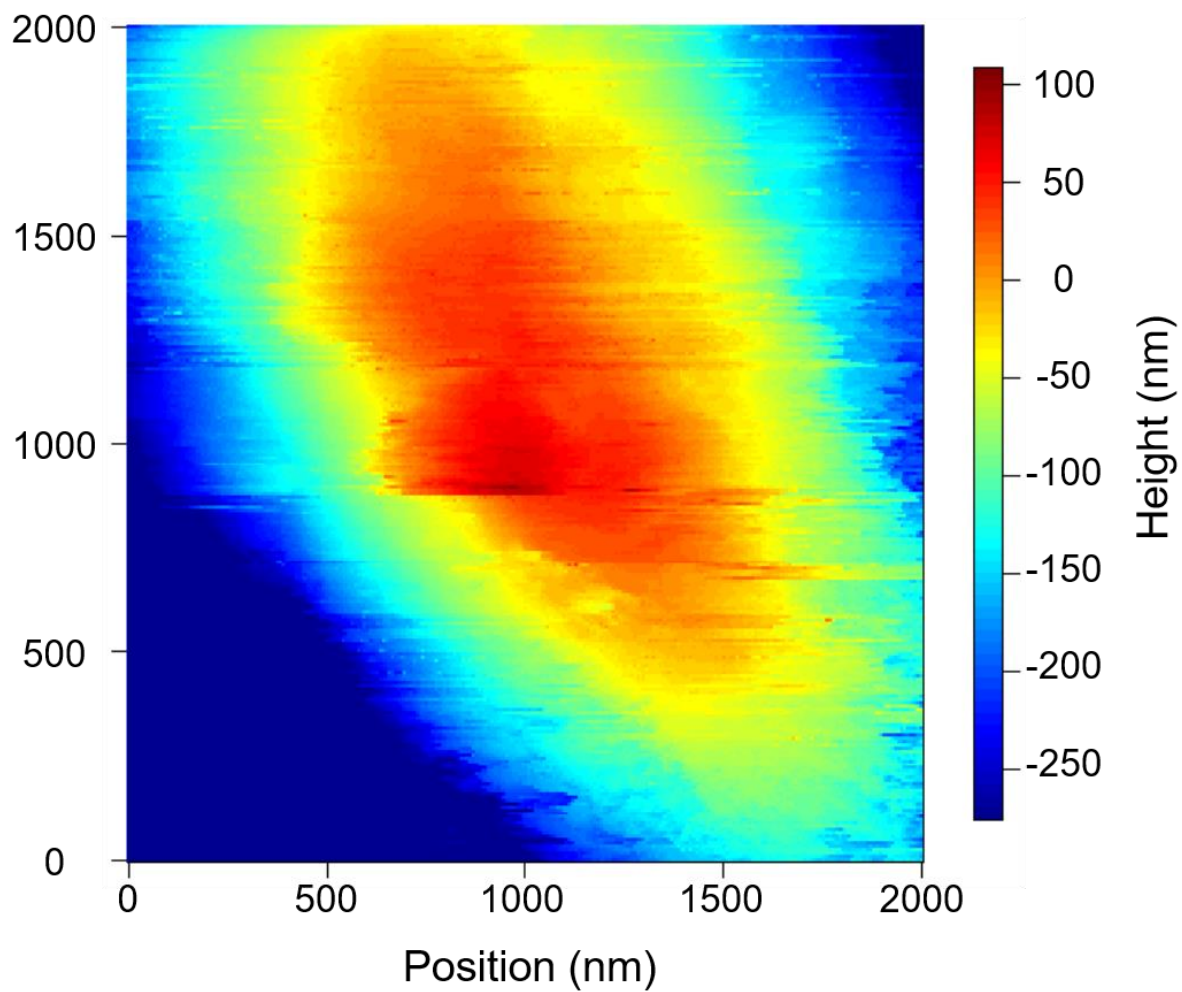


図 3.2.22 位置合わせ手法確認のための上側プローブによる下側プローブの STM 像

3.2.5 局所光励起プローブ

局所励起には、電解エッチングにより作製した先端を曲率半径数十 nm まで先鋭化したタングステン針にイオンスパッタコーター (E-1030, Hitachi High-Technologies Corp.)を用いて約 20 nm 厚の金膜をコートした、金コートタングステンプローブを使用した (同様にエッチングしたタングステンプローブのSEM画像を図3.2.23に示す). タングステンプローブの電解エッチングは、電解液として NaOH 溶液, 電極に白金リングを用いて直流電圧を印可し, メニスカス法で行なった.

金属プローブは、透明な状態への光異性化に対応した可視光をプローブ先端で増強し, 局所励起光場を生成する. この実験では, プローブ先端径などから, 局所励起の空間範囲は直径約 100 nm と推定した.

実験では, 約 $1 \mu\text{W} / \text{cm}^2$, 波長 532 nm のレーザー光を励起用の金属プローブに照射した. この波長では, $3.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ のレーザー光強度に対して光異性化によって試料が完全に透明になるには約 20 分の連続照射が必要であることを確認している. このことから, 本実験で使用された約 $1 \mu\text{W} / \text{cm}^2$ の弱い励起領域に対して SNOM 計測時間は 7 時間であるため, 測定中に試料が完全に透明化することは無い.

加えて, プローブが試料に近づくと, 試料に照射された伝搬光がプローブに引き寄せられるため, 伝搬光の影響を無視することができる. その上, 引きつけられた電場はプローブ先端に集中し, そして上記の局所電場増強が起こる. 電場増強現象はプローブや試料の材質や形状に複雑に依存するため正確に推定することはできないが, 増強率は少なくとも 100 倍以上あると考えられる (1.1.5 節 参照).

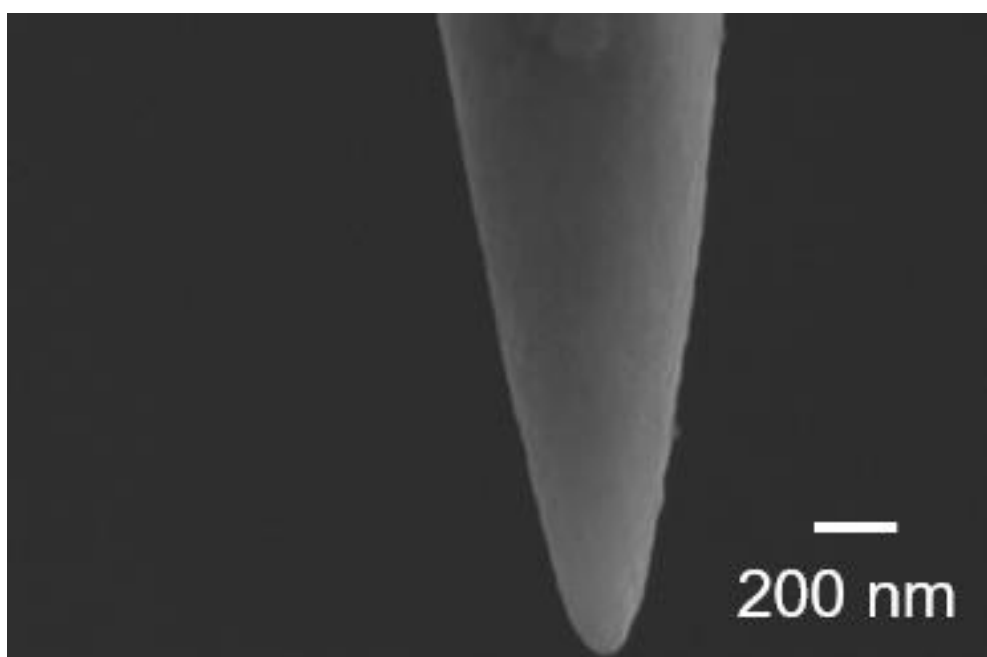


図 3.2.23 電解エッチングにより先鋭化したタングステンプローブ

3.2.6 光ファイバースローブ

フォトクロミック結晶を透過した透過光近接場を検出する SNOM プローブとして、BHF 溶液 (Buffered HF) でエッチングした光ファイバースローブを用いた。使用する光ファイバーはコアに二酸化ゲルマニウムドープ石英、クラッドに純粋石英、第 2 クラッドにフッ素ドープ石英を用いた多段屈折率型の石英光ファイバー (Fujikura Ltd.) である。下記に光ファイバーの先鋭化の手順を示す。

A 液 (水温 25°) NH_4F (40 wt%) : HF (50 wt%) : H_2O = 1.7 : 1 : 1

B 液 (水温 25°) NH_4F (40 wt%) : HF (50 wt%) : H_2O = 10 : 1 : 1

①ファイバーを A 液に水面から 1mm ほど浸し 50 分

②超純水で洗浄

③ファイバーを B 液に水面から 1mm ほど浸し 60 分

④超純水で洗浄

NH_4F 水溶液の割合の異なる 2 つの BHF 溶液でエッチングすることにより、第 2 クラッドの減少と第 1 クラッドをテーパ化し、プローブの傾きによる測定自由度を持たせている。上記の手順でエッチングした光ファイバースローブの SEM 画像を図 3.2.24 に示す)。作製した光ファイバースローブに、STM 制御するための導電性を持たせるため、イオンスパッタコーターを用いて約 10 nm の白金膜をコートした。

本実験では使用しないが、開口部からコアが突出した、突出型光ファイバースローブの作製も行ない、4 章で紹介する薄膜試料に対する上下プローブ SNOM 計測に用いた。まず、光ファイバーは先の方法と同様に BHF 溶液を用いたエッチングをテーパ化する。次にファイバー全体を、イオンスパッタコーターを用いて約 100 nm の金膜でコートする。この状態の SEM 像を図 3.2.26 a に示す。ここからディップコーティング法を用いて開口を形成する手順を図 3.2.25 に示す。まずファイバーの先端をレジスト剤に漬ける、素早く引き上げる。この時、ファイバー先端でレジスト剤のぬれ度が喪失し、先端付近でのコーティング厚は数 nm と薄くなる。その後逆さの状態ですべて約 100°C の温度でプリベイクする。次に先端で露出した金膜をヨウ素化ヨウ化カリウム水溶液 (KI-I_2) によって除去し、コアを突出させる。最後に残ったレジスト剤を除去するため、アセトン水溶液に漬ける。このようにして形成した開口を図 3.2.26 b に示す。最後に導電性を持たせるため、先と同様にして約 10 nm の白金膜をコートする。

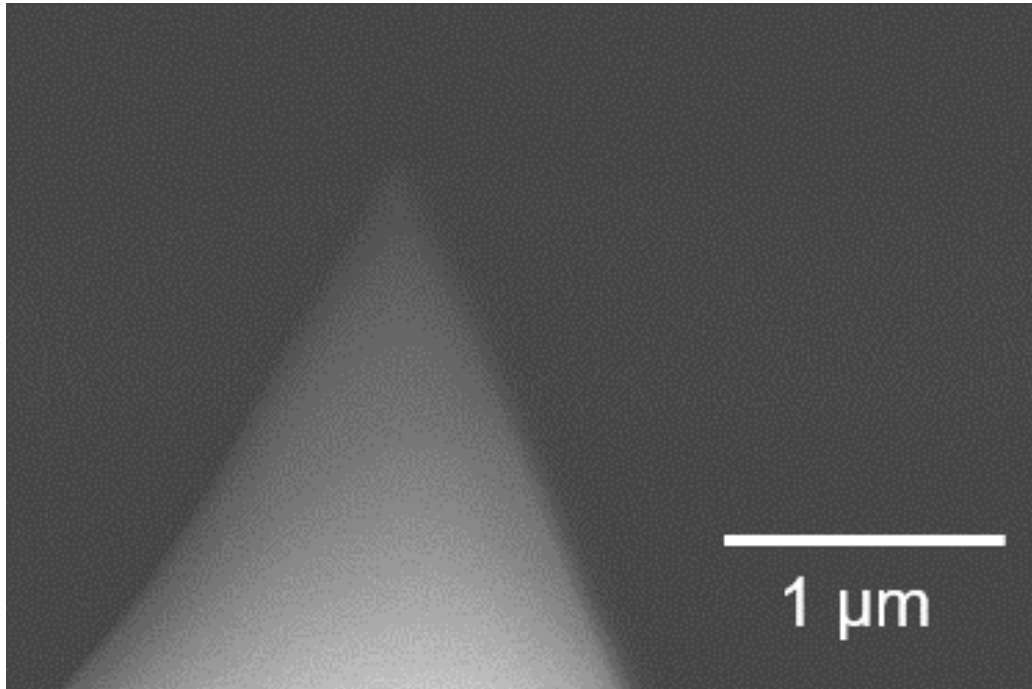


図 3.2.24 先鋭化した光ファイバプローブ

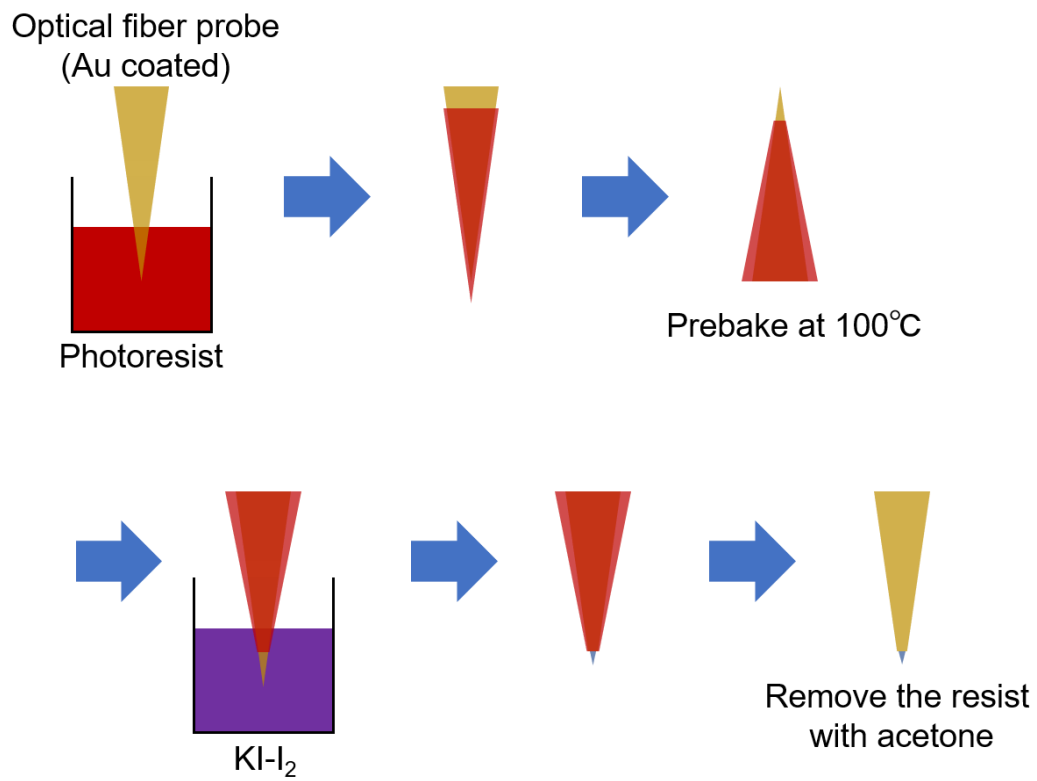


図 3.2.25 ディップコーティング法による開口形成手順

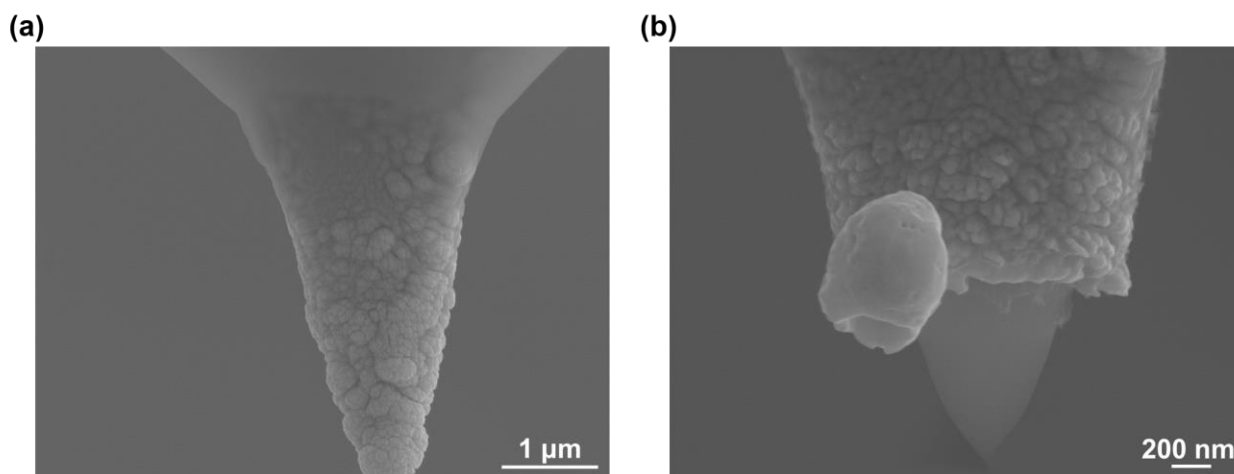


図 3.2.26 突出型光ファイバプローブ
 (a)開口形成前の金をコートしたファイバ先端 (b)突出したコア

3.3 上下ダブルプローブ SNOM を用いたナノ光異性化経路観測実験

ジアリールエテン結晶の近接場光励起によるナノ光異性化経路形成を実証するため、開発した上下ダブルプローブ SNOM を用いた実験を行なった。ジアリールエテン結晶の表面に近接させた金属プローブを局所励起点として、結晶中を透過した光近接場パターンを裏面に配した光ファイバプローブで測定した。また比較として、近接場光励起用の金属プローブを結晶表面から離れた状態の遠方場光励起を行なった場合についても、同じく透過光近接場パターンの測定を行った。

上記の実験手順の概略を図 3.3.1 a-c にまとめた。対応する観察結果を図 3.3.2-4 に示した。遠方場光励起による透過光のパターンを図 3.3.2, 図 3.3.4 に示す。また STM プローブ制御により励起用金属プローブを試料表面に接近させた状態での透過光パターンを図 3.3.3 に示した。走査領域は $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ であり、走査の解像度は $256\text{px} \times 256\text{px}$ ($7.8\text{nm}/\text{px}$) である。図 3.3.2-4 に示す SNOM 画像は、約 100nm のガウシアンフィルタによって平滑化処理した。また測定条件として、各測定の前に、波長 375nm のレーザー光を十分に照射することにより試料全体を可視光吸収する青色状態に光異性化させた。

局所励起の間、金属プローブは STM 制御によって約 1nm の距離を保って試料表面上の正確な位置で維持されている。SNOM 計測に使用している光ファイバプローブも、STM 制御によって試料表面から 1nm の距離を保って走査している。

各 SNOM 像の計測時間は約 7 時間であり、平均光強度は 1 ピクセルあたり 4 光子であった。

遠方場光励起下で観察された 2 つの SNOM 像 (図 3.3.2, 図 3.3.4, それぞれ以下では Far1, Far2 と呼ぶ) において、約 500 nm の光波長のスケールで類似性が見られた (図 3.3.5 a, c の赤い破線で示した)。これとは対照的に、図 3.3.3 に示す局所光励起下で観察された SNOM 像 (以下では Near と呼ぶ) は、約 500 nm のスケールにおいて遠方場光励起下で観察されたものと明らかな違いがみられた。

これらの際立った特徴を明らかにするために、各像の相関を下記式に従って調べた (図 3.3.5 d)。

$$r = \frac{S_{ab}}{S_a S_b} \quad (3.3.1)$$

ここで、下付き添え字の a, b は相関を調べる Far1, Near, Far2 にそれぞれ対応し、 S_{ab} は共分散、 S_a, S_b はそれぞれ標準偏差である。近接場光励起と遠方場光励起の各 SNOM 像との間の相関は、遠方場光励起によって得られた 2 つの像の相関に比べると明らかに低い。また、ラインプロファイル (図 3.3.5 e, f に示す) によれば、遠方場光励起は 400 nm 以上の空間スケールで強度の変動がみられる。一方、近接場光励起では 100~200 nm 程度の空間スケールに限定された変動がみられ、近接場光励起と遠方場光励起で、計測された近接場光像に分布・スケール共に明らかな違いがみられる。

次に像のぼかしサイズを変えて、プローブ走査の "行き (Forward)" および "帰り (Backward)" で測定した SNOM 像間の相関を下記式に従って評価した。

$$r[\sigma] = \frac{S_{FB}[\sigma]}{S_F[\sigma] S_B[\sigma]} \quad (3.3.2)$$

下付き添え字の F, B はそれぞれ Forward, Backward に対応し、 σ はぼかしサイズに対応している。ぼかしサイズはガウシアンフィルタの半値全幅とした。図 3.3.6 a から、ぼかしサイズ 100 nm で相関係数が急激に増加することがわかった。これは、用いた SNOM プローブ空間分解能を表している。

次に、図 3.3.6 b に示すように、元画像の横方向に関する空間自己相関係数を下記式に従って評価した。

$$r[i] = \frac{\sum_{i=0}^N (A(x, y) - \bar{A}) (A(x + i, y) - \bar{A})}{\sigma^2} \quad (3.3.3)$$

A は像の測定範囲に対する 2 次元データであり x, y はそれぞれ測定範囲の横軸、縦軸に対応している。結果は、観察されたすべての像が 100 nm 以内の空間スケールで特徴的構造を含むことを示した。特に局所励起の場合、空間的自己相関は 100 nm の範囲内でのみ有意であり、100-500 nm の範囲の相関は遠方場光励起で観察されたデータと比較してかなり低い。近接場光励起の像と遠方場光励起の像との間の自己相関の差を、図 3.3.6 b の挿入図に示した。遠方場光励起による像は、約 200 nm 以上の成分を多く持っていることがはっきりとわかる。ここで、100-500 nm の範囲の自己相関は、遠方場光

励起の場合の光波の干渉の影響によるものである。一般に干渉縞は、光の波長と同様のサイズおよび周期を有し、これは本研究ではほぼ 500 nm である。よって、自己相関の差が 200 nm 付近に広いピークがあるのは、このような効果によるものである。一方、近接場光励起の場合では、近接場光異性化が支配的になり光波長スケールの光異性化が抑制された。

またこのことは、2つのプローブ先端間の水平位置の距離が測定領域内にあることを示している。

従って、伝搬光による励起の影響が抑制され、局所電界増強による局所励起の影響が顕著となる測定においては、約 100 nm の光近接場に基づく構造が支配的となる。この実験結果は、ジアリールエテンタイプのフォトクロミック結晶における光異性化の局所的抑制効果の存在を明確に実証している。また、その励起サイズが 0.1 mm の結晶厚を透過しても保たれていることから、結晶内での分岐の連鎖を実証する結果である。

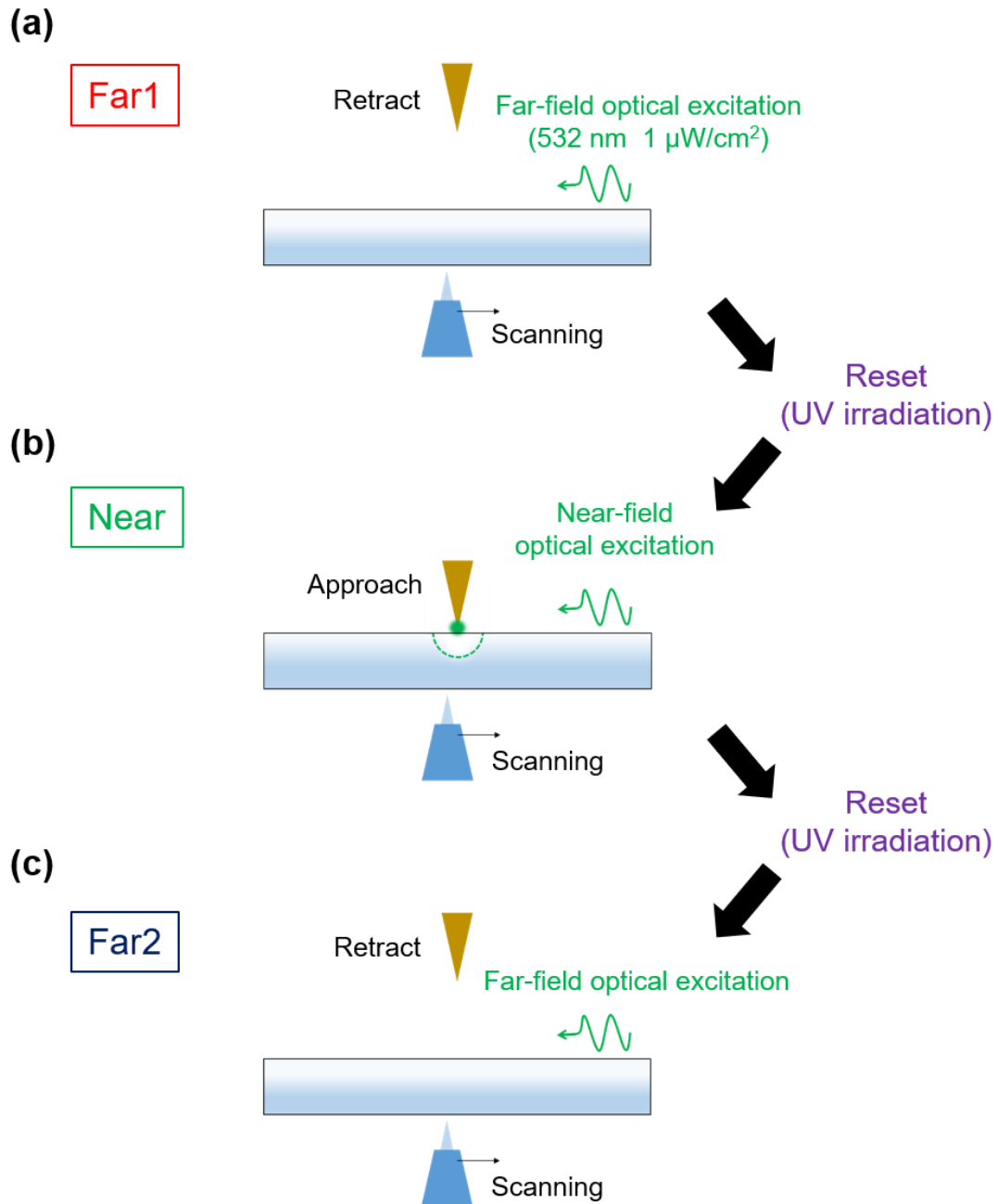


図 3.3.1 上下ダブルプローブ SNOM 実験 (a-c)実験手順. Far1 の遠方場光励起 (上側の金属プローブを離れた状態), Near の近接場光励起 (上側の金属プローブを近づけた状態), Far2 の遠方場光励起の順に実験を行ない, 各間で UV 光を照射し, 結晶の状態をリセットする

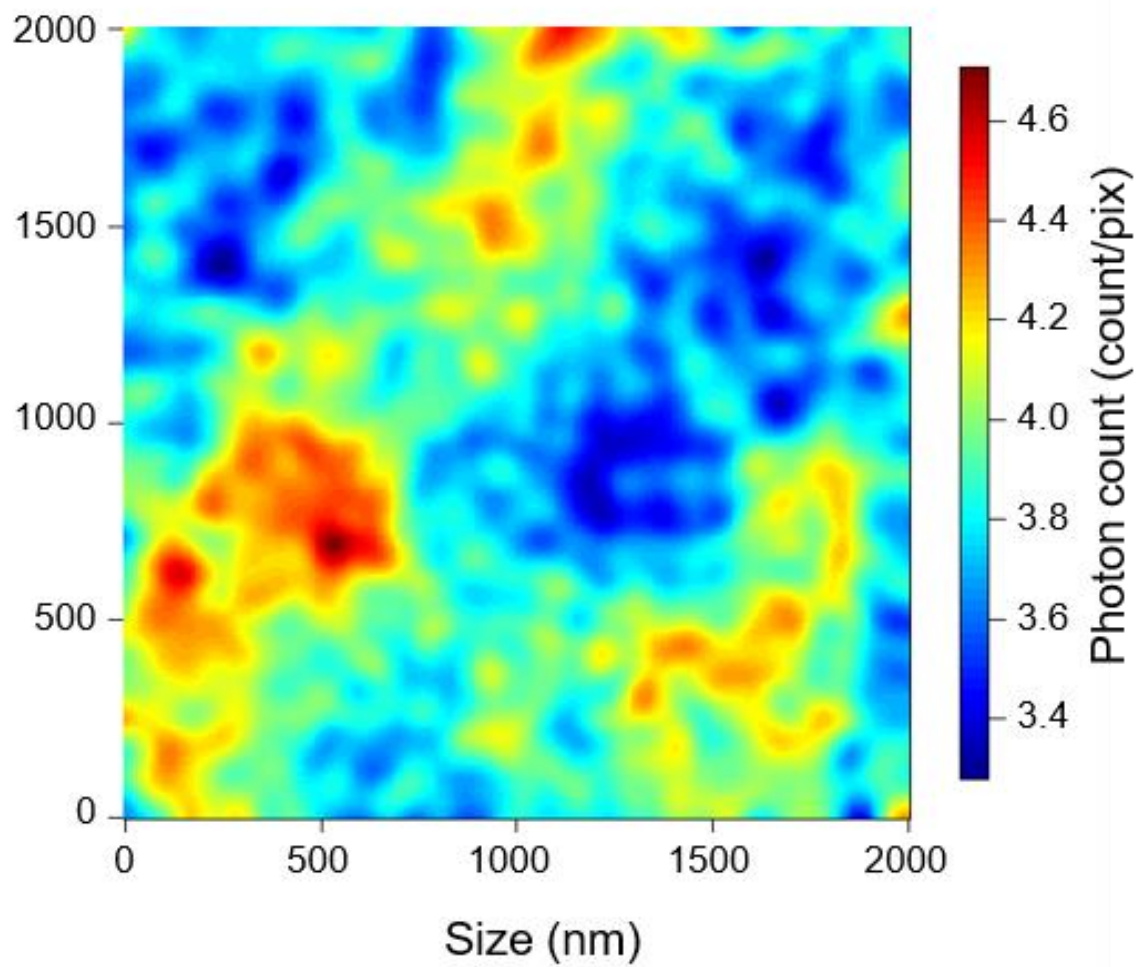


図 3.3.2 ジアリールエテン結晶を遠方場光励起した SNOM 像 (Far1)

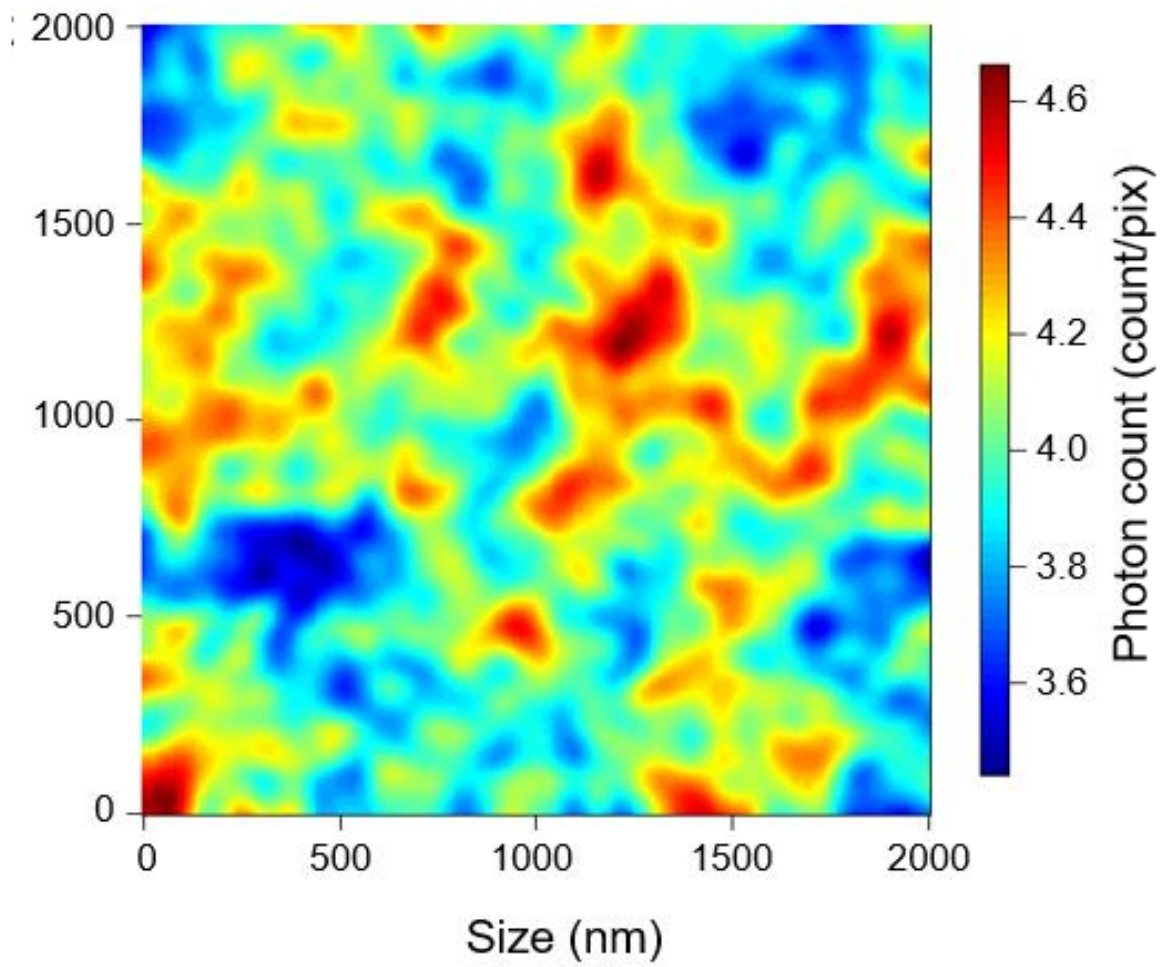


図 3.3.3 ジアリールエテン結晶を近接場光励起した SNOM 像 (Near)

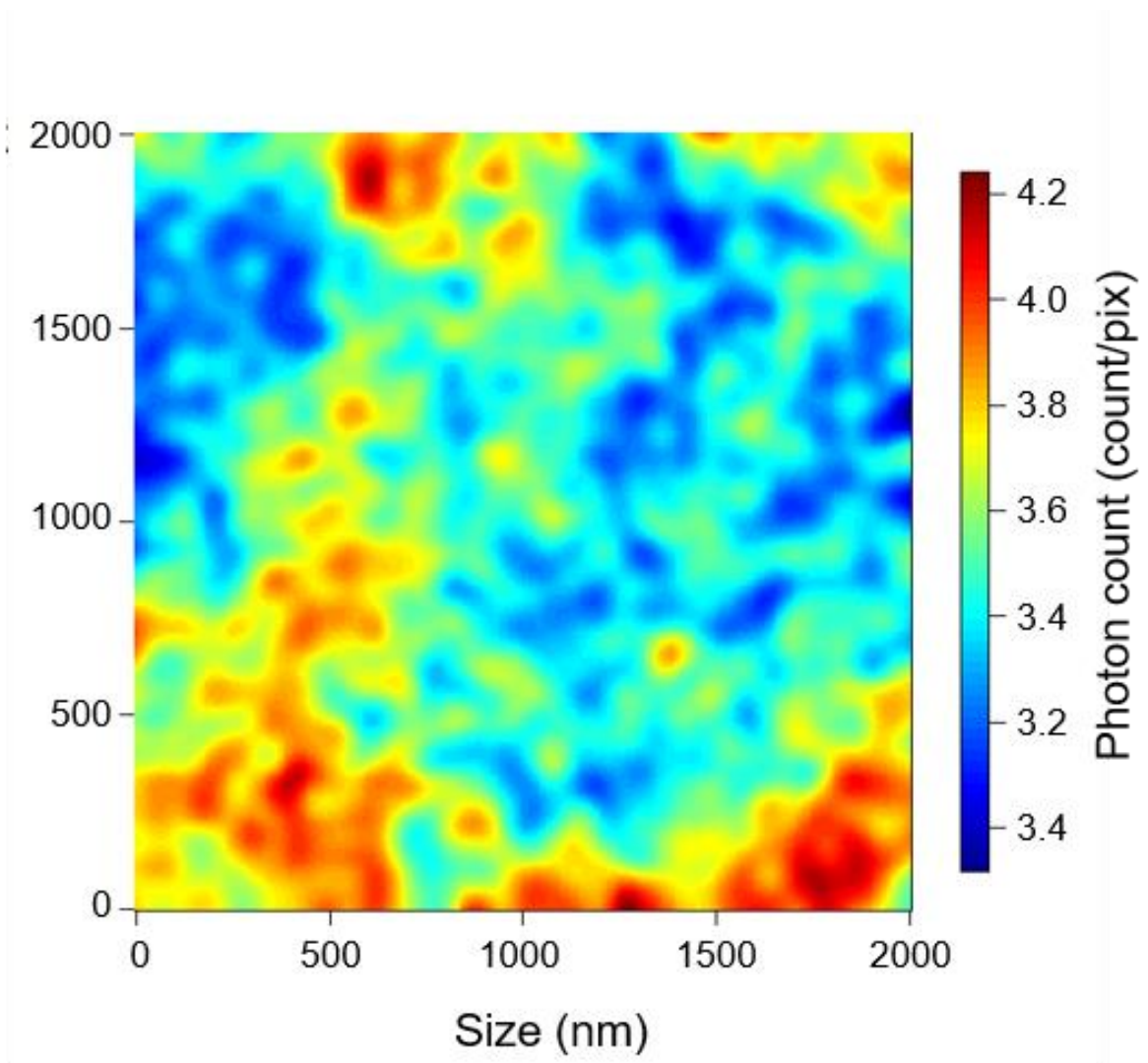


図 3.3.4 ジアリールエテン結晶を遠方場光励起した SNOM 像 (Far2)

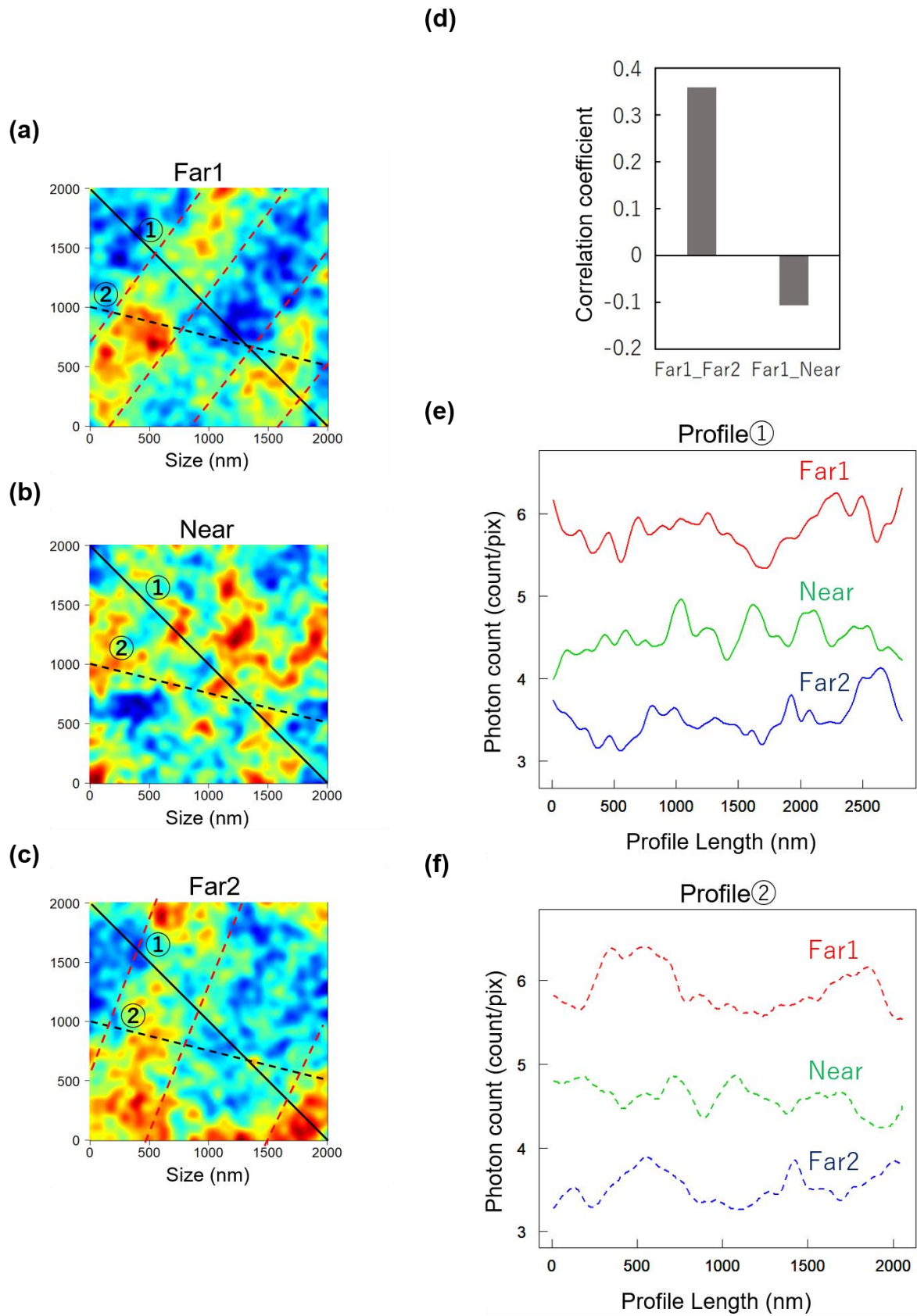


図 3.3.5 各 SNOM 像の相関とラインプロファイル (a-c) 図 3.3.2-4 の SNOM 像
 (d) 各 SNOM 像同士の相関 (e-f) a-c で示した線のラインプロファイル

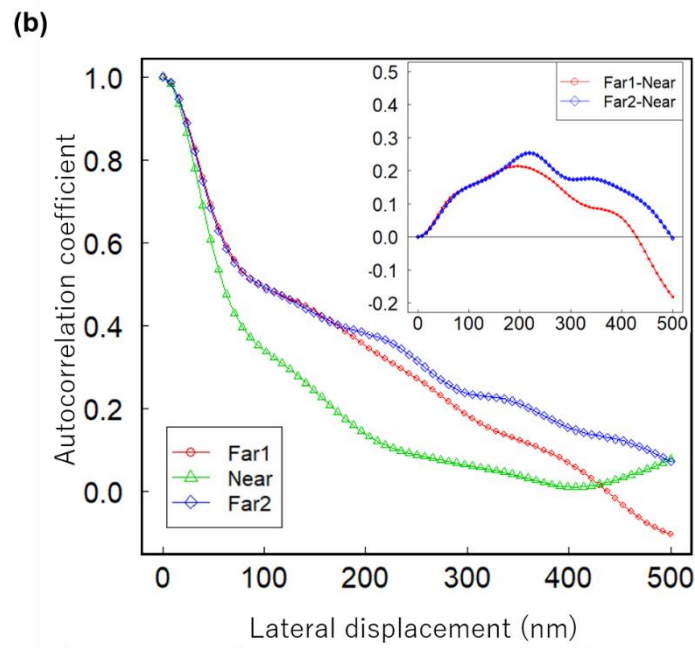
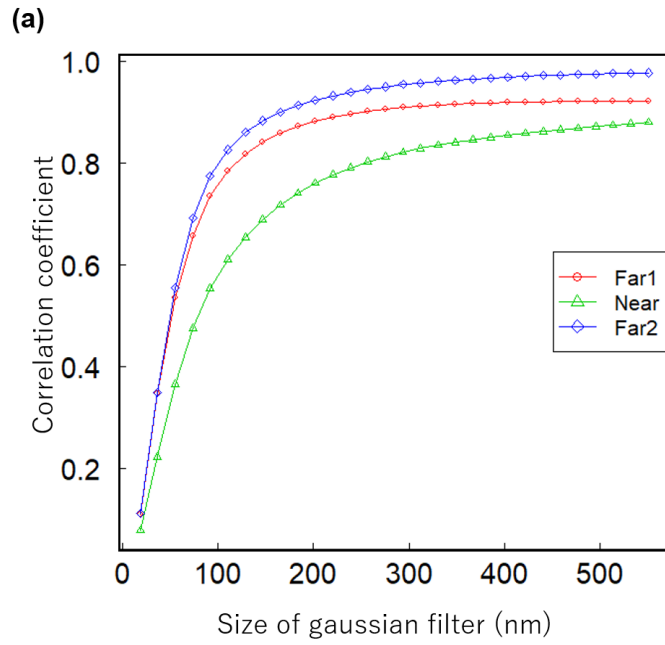


図 3.3.6 各 SNOM 像の相関 (a)各 SNOM 像の Forward, Backward 像の相関 (b)各 SNOM 像の自己相関 (挿入図は自己相関の差分)

3.4 まとめ

上下ダブルプローブ SNOM を新たに作製し，層状試料の表裏入出力相関を計測する新規手法を確立した．測定結果より，遠方場光励起と近接場光励起において得られた SNOM 像に分布・スケールの明らかな違いがみられたことから，局所光励起，SNOM 観測，さらに上下プローブの位置合わせが行われていることが確認できた．

観測された SNOM 画像の自己相関マッピングなどの解析に基づいて，近接場光励起によって得られる近接場分布の特徴的構造長が，励起に用いた近接場光源のサイズに近い 100 nm であることが分かった．この結果は，光近接場による励起サイズが，0.1 mm の試料厚という巨視的スケールにわたって保たれていることを示しており，これは 2 章で実証した光異性化による構造変化に伴う局所的な歪みによる周囲の光異性化抑制効果により，ナノ光異性化経路に分岐が生まれ，選択の結果生まれる新たな透明経路が近接場光励起のスケールを保って延伸させていることを実証している．

ここで確認された，分岐と選択を伴うナノ光異性化経路形成とその経路を透過する近接場光パターンは，自発的かつ非自明性を含んだ新たな機能発現につながる．

第 4 章

結論

4.1 まとめ

フォトクロミックジアリールエテン結晶の近接場光励起によるナノ光異性化経路形成における、結晶歪みによる光異性化抑制効果と、経路分岐の多価性を実証するため、AFM によるナノ光異性化実験、および、上下ダブルプローブ SNOM によるナノ光異性化経路出口の近接場光パターンの観測を行なった。

AFM によるナノ光異性化実験で光異性化の箇所直径約 30 nm の凹みを観測した。この実験により、ナノスケールの近接場光異性化に伴う構造変化が及ぼす周囲への歪みが、周囲への光異性化を抑制する効果を実証した。また、結晶軸方向に沿った光異性化実験では、構造変化量の大きい方向へ強い抑制効果がみられた。さらに、ナノ光異性化を 50 nm 間隔でパターン状に行い、加えてそのパターンの消去過程を観察し、高い集積率を備えた動的履歴記憶機能を示した。

上下ダブルプローブ SNOM によるナノ光異性化経路の入出力相関計測では、フォトクロミックジアリールエテン結晶を挟むように上下のプローブを配し、水平位置を 1.8 μm 四方内に調整し、結晶表面に局所電場増強による近接場光励起を行い、もう裏面にてファイバースコープによる近接場光計測を行なった。近接場光分布の特徴的な構造長は直径 100 nm 程度であり、0.1 mm という巨視的なスケールの結晶厚にわたって局所励起サイズを保っていることから、AFM 実験で得られた結晶中の歪みによる光異性化抑制効果の実証を強めると共に、異方的光異性化進行による経路の分岐と選択を含んだ複雑な経路形成過程を実証した。

このナノ光異性化経路は、単一光子の意思決定における PBS を多段にしたものに対応し、高次の意思決定への応用が考えられる。

4.2 展望

今後、フォトクロミックジアリールエテン結晶をナノ光機能として活用するために、ナノ光異性化経路形成における近接場光励起の入力と、得られる近接場光分布の出力の関係をより詳細に調べる必要がある。特に励起点の位置や光強度に対する出力の変化、ナノ光異性化サイズに近い 100 nm ~ 1 μ m 程度の薄膜結晶における各膜厚に対する経路の広がり等は、非自明な経路形成過程に含まれる規則性や、分岐の過程を調べる上で有用であると考えている。

薄膜結晶の上下ダブルプローブ SNOM 実験は、TEM に用いられるフォルムバールを支持膜としたメッシュを用いることで可能である。図 4.2.1 に示すように、フォルムバール膜上にジアリールエテンフォトクロック結晶を作製し、STM 制御のために金属をコートする。フォルムバール膜は、イオンスパッタコーターによる金属膜を成膜すると破けてしまうが、試料となるジアリールエテン結晶薄膜を形成すると破損しないことも確認している。現在、この手法により薄膜結晶における上下ダブルプローブ間の位置合わせまで確立している。

実際に薄膜試料で上下 SNOM 実験を行なったときの試料表面の AFM 像と SNOM 像を図 4.2.2, 図 4.2.3 に示す。この実験の試料には、蛍光を示すジアリールエテン結晶 [21] をイソプロピルアルコール (IPA) 溶液に溶かして微結晶化させ、積層したものを用いている。ジアリールエテン結晶は結晶面に対して偏光依存性があるため [27], 結晶の向きがばらばらな微結晶の積層試料に近接場光励起すると、光吸収が大きい向きの微結晶間で光が伝わり、本論文のコンセプトで挙げた光異性化経路と似たような経路が形成されると期待している。図 4.2.2 に微結晶を散布したフォルムバール膜表面の AFM 像を示す。図 4.2. a は微結晶の混ざった IPA 溶液を薄く散布した状態の AFM 像、図 4.2.1 b はさらに散布を重ね、微結晶を積層させたときの AFM 像である。図 4.2.2 b に多く見られる直径 100-200 nm 程度の構造がジアリールエテンの微結晶である。この試料で遠方場光励起と近接場光励起を交互に行なった際の SNOM 像を図 4.2.3 に示す。また、3 章の SNOM 実験と同様に走査の行き方向の像と帰り方向の像の 2 つを取得しており、図 4.2.3 a-h の各像で行きと帰りの各ぼかしサイズを変えた相関の変化を図 4.2.4 に示す。図 4.2.3 から、遠方場・近接場光励起によらず細かい構造を持ち、各像にほとんど相関がない。また図 4.2.4 から、行きと帰りの相関は 3 章の結果 (図 3.36) に比べはるかに低い。これは試料が微結晶の積層であることから、遠方場の光がその微結晶サイズで散乱している影響と考えられる。今後は、フォルムバール膜上にジアリールエテン結晶を作製し、結晶表面での SNOM 計測を行ない、3 章で得られた厚い結晶での結果と比較していく。

さらに 3 章の 3.2.3 節で述べた通り、上下ダブルプローブ SNOM は極低温下での測定も可能である。ジアリールエテンを真空蒸着によってフォルムバール膜上に数 μ m 程度の薄膜を製膜したものを試料として、液体ヘリウム温度での実験を行ない、薄膜の

破損なく実験可能なことを確認している。ジアリールエテンの量子効率が極低温下によって変化するなど興味深い現象もあるため、重要な実験である。

また、金コロイドを局所励起源として用いることで、多点入力も可能であると考えられる。図 4.2.5 a にガラス上にばらまいた金コロイドの SEM 像と、さらにその上にフォトクロミックジアリールエテン結晶の昇華膜を作成した際の、結晶表面の AFM 像を示す。図 4.2.5 b から、結晶表面は数ナノメートルの分子ステップがみられるのみの平坦な結晶面であるが、図 4.2.5 c の位相像には、図 4.2.5 a で確認できる金コロイドサイズのまだら模様がみられる。つまり、結晶の下に散布した金コロイドの位置を、結晶表面の硬さから特定することができる。よって、金コロイドを局所励起源とすることで、各励起点からの経路形成過程が互いに干渉しあった演算のような実験を行なうことができると考えられる。例えば、2つの意思決定が互いに干渉し、競合し合うような演算を実現できると期待している。

他にもナノ光異性化経路の応用として、その分岐による多価性は、近接場分布の明暗で二値化することで暗号とすることが考えられる (図 4.2.6 a)。図 4.2.6 b のように、局所励起の位置をわずかにずらすだけで、得られる近接場光像が劇的に変化する。一点の情報から大きな情報として拡張される行列は、読み取り困難な暗号として利用が期待される。

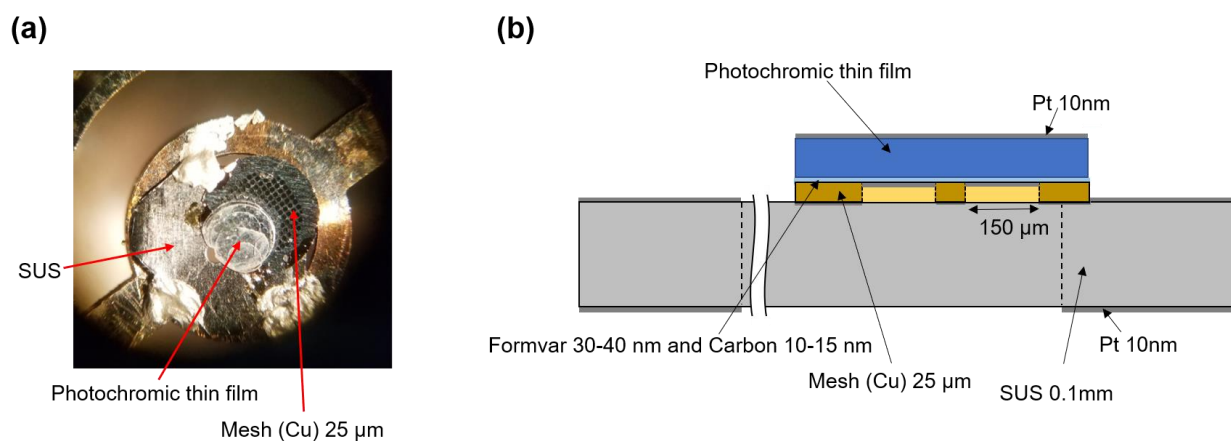


図 4.2.1 フォルムバル支持膜を用いた薄膜結晶での上下ダブルプローブ SNOM 実験のサンプルセットアップ (a) サンプルホルダーに設置した実際の結晶 (b) 概略図

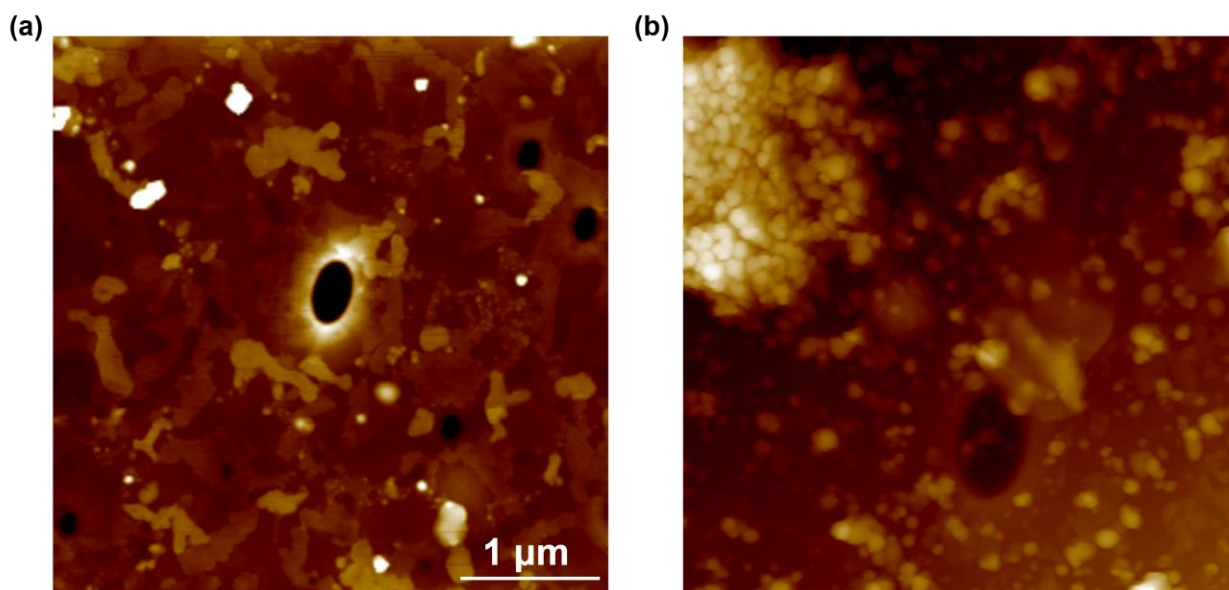


図 4.2.2 ジアリールエテンの微結晶を積層した試料
 (a)微粒子を薄く散布した状態 (b)微粒子を数回散布した状態

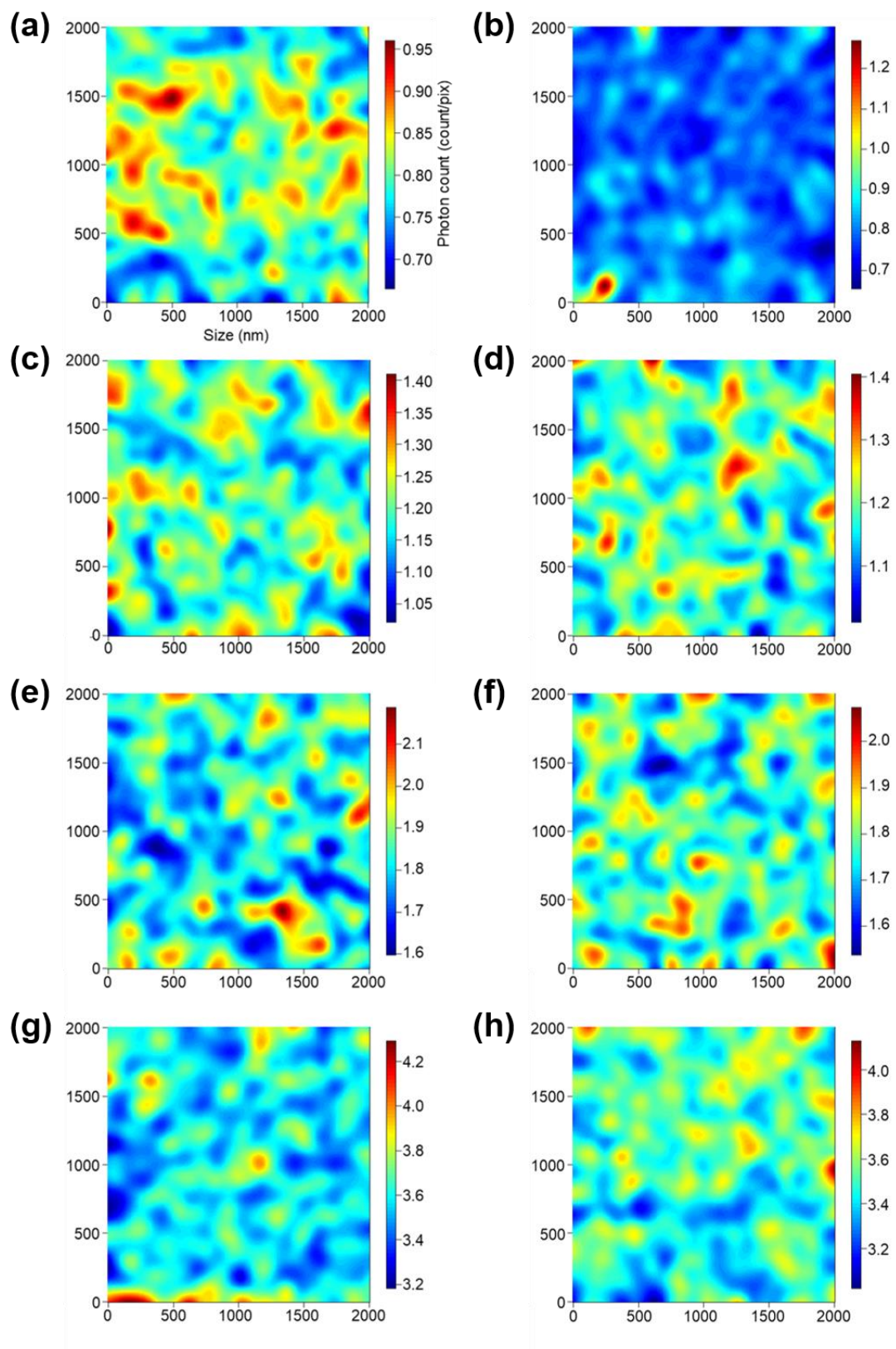


図 4.2.3 ジアリールエテン微結晶を積層させた薄膜試料の SNOM 像. (a, c, e, g) 近接場光励起 (b, d, f, h)遠方場光励起. 計測は a から h まで順番に行ない, 計測毎に UV 光で試料の状態を着色させている.

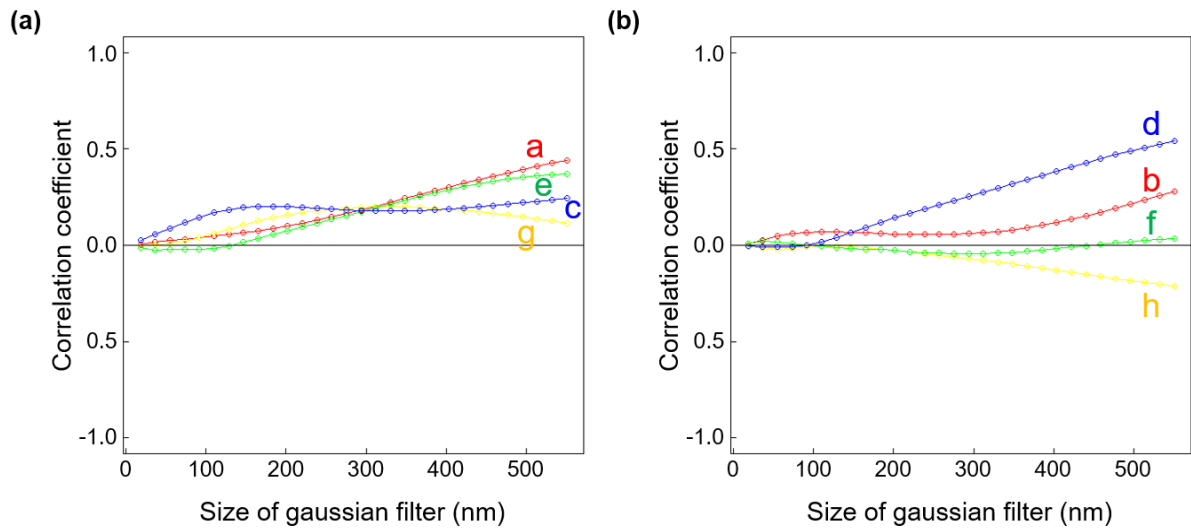


図 4.2.4 SNOM 像(図 4.2.3)のぼかしサイズに対する Forward-Backward 像の相関
 (a) 近接場光励起した SNOM 像(図 4.2.3 a, c, e, g) (b) 遠接場光励起した SNOM 像(図 4.2.3 b, d, f, h)

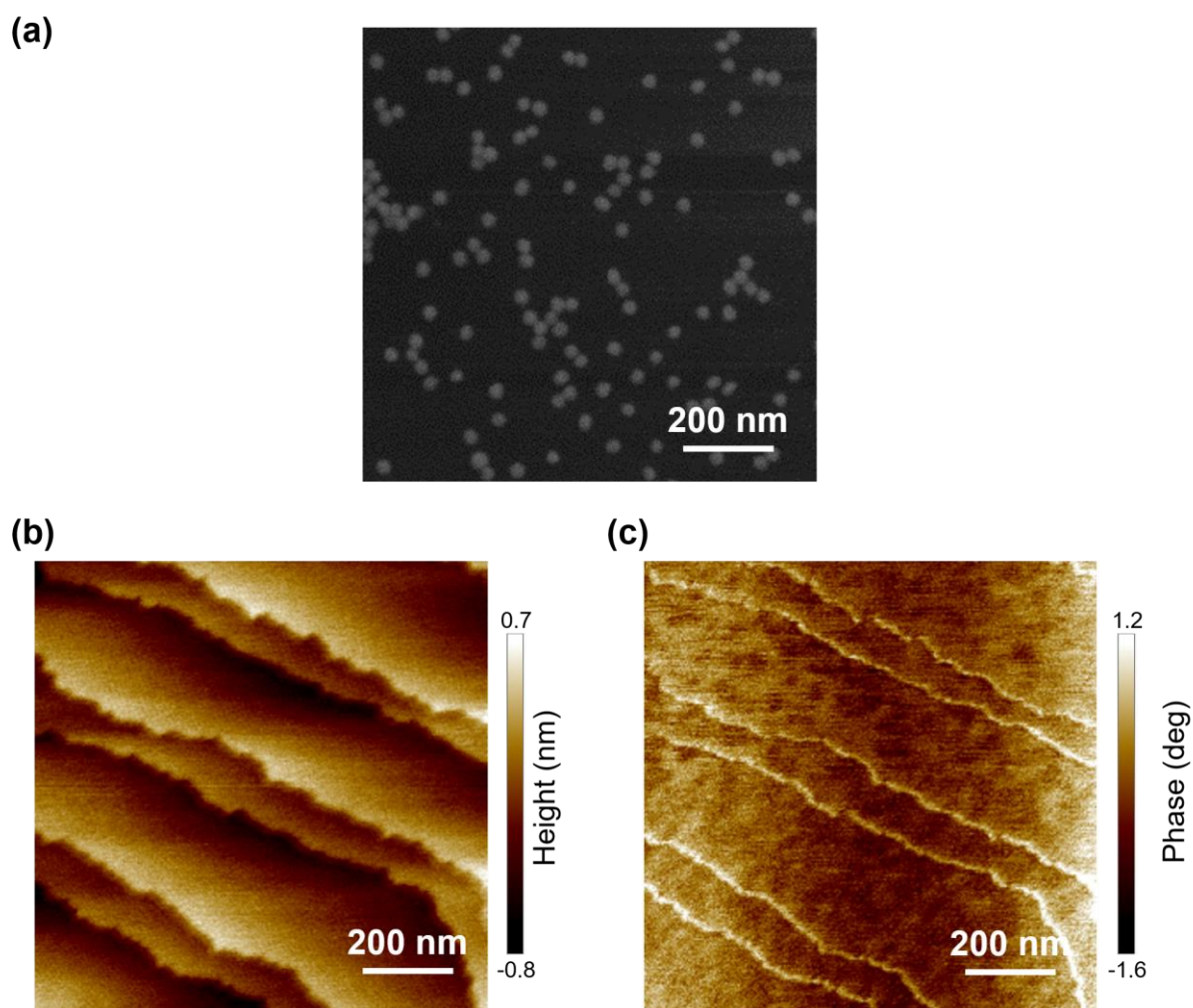


図 4.2.5 昇華法によって金コロイド上に作成したフォトクロミックジアリールエテン結晶の結晶表面 (a)昇華膜を作成する前の金コロイドを散布した SEM 像 (b)結晶表面の AFM 像 (c)結晶表面の位相像

参考文献

- [1] K. Uchiyama, S. Kubota, T. Matsumoto, K. Kobayashi and H. Hori, “Magnetic-field-dependent excitation transfer in quantum wells of diluted magnetic semiconductor,” *Applied Physics A*, 114:99-104, 2013.
- [2] M. Aono, M. Naruse, S. Kim, M. Wakabayashi, H. Hori, M. Ohtsu, and M. Hara, “Amoeba-Inspired Nanoarchitectonic Computing: Solving Intractable Computational Problems Using Nanoscale Photoexcitation Transfer Dynamics,” *Langmuir*, 29, 7557-7564, 2013.
- [3] M. Naruse, M. Berthel, A. Drezet, S. Huant, M. Aono, H. Hori and S. Kim, “Single-photon decision maker,” *Scientific Reports*, 5:13253, 2015.
- [4] M. Naruse, S. Kim, M. Aono, M. Berthel, A. Drezet, S. Huant, H. Hori, “Category Theoretic Analysis of Photon-based Decision Making,” *International Journal of Information Technology & Decision Making*, Vol.17, No. 5, 1305-1333, 2018.
- [5] 大津元一, 河田聡, 堀裕和, “ナノ光工学ハンドブック,” 朝倉書店, 2002.
- [6] 大津元一, “近接場光による光技術の質的変革,” *表面科学*, Vol.30, No. 11, 600-606, 2009.
- [7] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, “Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$,” *Applied Physics Letters*, Vol.44, 7, 1984.
- [8] T. Kawazoe, K. Kobayashi, and S. Sangu, “Demonstration of a nanophotonic switching operation by optical near-field energy transfer,” *Applied Physics Letters*, Vol. 82, 18, 2003.
- [9] T. Matsudo, H. Hori, T. Inoue, H. Iwata, Y. Inoue, and T. Sakurai, “Direct detection of evanescent electromagnetic waves at a planar dielectric surface by laser atomic spectroscopy,” *Physical Review A*, Vol. 55, 3, 1997.
- [10] T. Matsudo, Y. Takahara, H. Hori, T. Sakurai, “Pseudomomentum transfer from evanescent waves to atoms measured by saturated absorption spectroscopy,” *Optics Communications*, 145, 64-68, 1998.
- [11] 井上哲也, 堀裕和, “光近接場の基本的な性質-エバネッセント波とアンギュラースペクトル-,” *電子情報通信学会論文誌*, Vol. J84-C, No. 5, 349-356, 2001.
- [12] 堀裕和, 井上哲也, “ナノスケールの光学,” オーム社, 2006.
- [13] 堀裕和, 井上哲也, 小林潔, “ナノ領域の光と電子系の相互作用,” オーム社, 2008.

- [14] S. Hayashi, "Optical Study of Electromagnetic Surface Modes in Microcrystals," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 23, 665-676, 1984.
- [15] L. Meng, T. Huang, X. Wang, S. Chen, Z. Yang, and B. Ren, "Gold-coated AFM tips for tip-enhanced Raman spectroscopy: theoretical calculation and experimental demonstration," *Optics Express*, Vol. 23, No. 11, 2015.
- [16] M. Irie, and M. Mohri, "Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives," *The Journal of Organic Chemistry*, 53, 803, 1988.
- [17] 入江正浩, "フォトクロミック分子材料の未来," *光学*, 36 卷, 11 号, 616-620, 2007.
- [18] T. Kawai, T. Kunitake, M. Irie, "Novel Photochromic Conducting Polymer Having Diarylethene Derivative in the Main Chain," *Chemistry Letters*. Vol. 28, 9, 1999.
- [19] K. Matsuda, and M. Irie, "A Diarylethene with Two Nitronyl Nitroxides: Photoswitching of Intramolecular Magnetic Interaction," *Journal of The American Chemical Society*, 122, 30, 7195-7201, 2000.
- [20] K. Matsuda, and M. Irie, "Photochromism of Diarylethenes with Two Nitronyl Nitroxides: Photoswitching of an Intramolecular Magnetic Interaction," *Chemistry A European Journal*, Vol. 7, 3466, 2001.
- [21] M. Morimoto, R. Kashihara, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, and M. Irie, "Turn-on mode fluorescence photoswitching of diarylethene single crystals," *CrystEngComm*, 18, 7241, 2016.
- [22] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, and M. Irie, "Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation," *Nature*, 446, 778-781, 2007.
- [23] D. Kitagawa, H. Nishi, S. Kobatake, "Photoinduced Twisting of a Photochromic Diarylethene Crystal," *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 9320, 2013.
- [24] S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, and M. Irie, "Single-crystalline photochromism of diarylethenes: reactivity-structure relationship," *Chemical Communications*, 2804-2805, 2002.
- [25] E. Hatano, M. Morimoto, K. Hyodo, N. Yasuda, S. Yokojima, S. Nakamura, and K. Uchida, "Photosalient Effect of a Diarylethene with a Perfluorocyclohexene Ring," *Chemistry A European Journal*, Vol. 22, 12680-12683, 2016.

- [26] E. Hatano, M. Morimoto, T. Imai, K. Hyodo, A. Fujimoto, R. Nishimura, A. Sekine, N. Yasuda, S. Yokojima, S. Nakamura, and K. Uchida, "Photosalient Phenomena that Mimic Impatiens Are Observed in Hollow Crystals of Diarylethene with a Perfluorocyclohexene Ring," *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 9320, 2017.
- [27] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, and S. Kobatake, "Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators," *Chemical Reviews*, 114, 12174-12277, 2014.
- [28] M. Kim, T. Sakata, T. Kawai, and M. Irie, "Amorphous Photochromic Films for Near-field Optical Recording," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 23, 665-676, 2003.
- [29] M. Aono, M. Hara, and K. Aihara, "Amoeba-based neurocomputing with chaotic dynamics," *Commun. ACM*, Vol. 50, No. 9, 69-72, 2007.
- [30] A. Argyris, S. Deligiannidis, E. Pikasis, A. Bogris, and D. Syvridis, "Implementation of 140 Gb/s true random bit generator based on a chaotic photonic integrated circuit," *Opt. Exp.*, Vol. 18, 18763-18768, 2010.
- [31] M. Naruse, Y. Terashima, A. Uchida, and S.-J. Kim, "Ultrafast photonic reinforcement learning based on laser chaos," *Scientific Reports*, Vol. 7, 8772, 2017.
- [32] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, "Reversible Surface Morphology Changes of a Photochromic Diarylethene Single Crystal by Photoirradiation," *Science*, Vol. 291, 1769-1772, 2001.

謝辞

本論文は、多くの方々のご協力によって完成に至りました。

主指導教官として熱心な指導をしていただいた堀 裕和教授に感謝します。実験や解析においてアドバイスをしていただいただけでなく、国際会議への参加など海外渡航において出張準備や現地の移動手配などもしていただいた内山 和治助教に感謝します。ナノ光機能研究グループのゼミにおいて様々な観点からたくさんのアドバイスをしていただいた小林 潔教授，居島 薫准教授，石川 陽准教授，酒井 優准教授に感謝いたします。

上下ダブルプローブ SNOM の立上げにおいて共に協力して実験を行なった久保田 悟氏，西川 直樹氏，土屋 雄輝氏に感謝します。ジアリールエテン結晶に関する研究で共にミーティングへ参加し意見を交わした鈴木 洸胤氏に感謝します。ゼミにおいて意見を交わし，また研究グループの催しなどで取りまとめをしていただいた矢崎 智昌氏，櫻井 杏梨氏に感謝します。同じ居室で日々量子力学や電磁気学のはなしをした向後 敬志氏に感謝します。学部・修士時代にナノ光機能研究グループの同期として苦楽を共にした石倉 太一氏，小川 勝也氏，小澤 藍地氏，星 和樹氏，諏訪 貴之氏，高橋 良慈氏に感謝します。研究やものづくり等，様々な知識を共有し，勉学に励んだ藤牧 拓郎氏，源 拓洋氏に感謝します。

CREST プロジェクト“ナノ光学と光カオスを用いた超高速意思決定メカニズムの創成”において幾多の研究ミーティングを行ない有益な助言をいただいただけでなく，本論文における関連論文の執筆にいたって非常に細かく添削・助言をしていただいた成瀬 誠博士（東京大学工学部教授）に感謝します。同プロジェクトにおいてジアリールエテン結晶の作製やデータの提供，試料に関する有益な助言をしていただいた内田 欣吾博士（龍谷大学理工学部教授），波多野 絵理氏に感謝します。

最後に，私を支えてくれた家族，親戚一同に心より感謝いたします。

研究業績

1 原著論文

- (1) R. Nakagomi, K. Uchiyama, S. Kubota, E. Hatano, K. Uchida, M. Naruse, H. Hori, “Nano-optical functionality based on local photoisomerization in photochromic single crystal”, *Applied Physics A*, 124, 10-16, 2017
- (2) R. Nakagomi, K. Uchiyama, H. Suzui, E. Hatano, K. Uchida, M. Naruse, H. Hori, “Nanometre-scale pattern formation on the surface of a photochromic crystal by optical near-field induced photoisomerization”, *Scientific Reports*, 8, 14468, 2018

2 共著論文

- (1) K. Uchiyama, N. Nishikawa, R. Nakagomi, K. Kobayashi, H. Hori, “Estimation of polarization distribution on gold nanorods system from hierarchical features of optical near-field”, *Applied Physics A*, 124, 182-189, 2018
- (2) K. Uchiyama, H. Suzui, R. Nakagomi, H. Saigo, K. Uchida, M. Naruse, H. Hori, “Generation of Schubert polynomial series via nanometre-scale photoisomerization in photochromic single crystal and double-probe optical near-field measurements”, *Scientific Reports*, 10, 2710, 2020

3 国際会議発表

- (1) R. Nakagomi, K. Uchiyama, S. Kubota, H. Hori, “Proposal of nano-optical functionality based on local phase-change in photochromic materials”, The 14th International Conference of Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NFO-14), Hamamatsu, Japan, 2016. 9
- (2) R. Nakagomi, K. Uchiyama, S. Kubota, H. Hori, “Nano-Optical Functionality based on Local Phase-Change in Photochromic Materials”, The 11th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (APNFO11), Taiwan, 2017. 7
- (3) R. Nakagomi, K. Uchiyama, H. Suzui, E. Hatano, K. Uchida, M. Naruse, H. Hori, “Pattern formation on the surface of photochromic crystal by near-field induced photochromism”, The 15th International Conference of Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NFO-15), France, 2018. 8

4 国内学会発表

- (1) 中込亮, 堀裕和, 内山和治, 久保田悟, “上下プローブ SNOM を用いたフォトクロミック結晶中の経路探索機能の観測”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016. 9
- (2) 中込亮, 内山和治, 久保田悟, 波多野絵理, 内田欣吾, 堀裕和, “上下プローブ SNOM を用いたフォトミック結晶中の経路探索機能の観測(II)”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 神奈川, 2017. 3
- (3) 中込亮, 内山和治, 久保田悟, 波多野絵理, 内田欣吾, 成瀬誠, 堀裕和, “上下プローブ SNOM を用いたフォトミック結晶中の経路探索機能の観測(III)”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 福岡, 2017. 9
- (4) 中込亮, 内山和治, 久保田悟, 波多野絵理, 内田欣吾, 成瀬誠, 堀裕和, “フォトクロミック結晶表面における局所フォトクロミズムと動的記憶構造”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018. 3
- (5) 中込亮, 内山和治, , 波多野絵理, 内田欣吾, 成瀬誠, 堀裕和, “ジアリールエテン結晶表面上の局所光異性化による動的記憶”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 愛知, 2018. 9
- (6) 中込亮, 内山和治, 鈴木洸胤, 波多野絵理, 内田欣吾, 成瀬誠, 堀裕和, “フォトクロミック結晶への近接場光励起によるナノ光異性化”, 日本光学会ナノオプティクス研究グループ第 25 回研究討論会, 徳島大学, 2018. 11
(本発表にてナノオプティクス賞を受賞)
- (7) 中込亮, 内山和治, 鈴木洸胤, 波多野絵理, 内田欣吾, 成瀬誠, 堀裕和, “ジアリールエテン結晶の局所光異性化による経路形成”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2018. 3