

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360025

研究課題名 (和文) 極限時間域光電場の位相・振幅制御による単分子スイッチの開発

研究課題名 (英文) Development of a single molecular switch by controlling phase and amplitude of optical electric fields in extremely short time region

研究代表者

森田 隆二 (MORITA RYUJI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30222350

研究成果の概要 (和文)：

表面相互作用の異なる金属基板上での光異性化前後アゾベンゼン単分子について、走査トンネル顕微鏡による観測を行い、表面相互作用の強い基板上では平面構造のトランス体が存在し、この場合、異性化過程において反転機構が支配的であることを見出した。また、光異性化、分子コンフォメーション変化を促す新たな光源として、時間・周波数領域極限位相・振幅制御だけでなく、ビーム内空間位相・偏光の制御を行った光波の高効率発生に成功、それを用いたリング状非線型分光法を確立し、さらには金属との相互作用実験により、光の全角運動量の効果を初めて明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

Azobenzene single molecules before and after photo-isomerization were observed by a scanning tunneling microscopy. On the metal substrate with strong adsorption interaction, in-plane trans-azobenzene molecules were found, implying the inversion mechanism is dominant. Furthermore, for controlling photo-isomerization or molecular conformation change, optical pulses with spatially-dependent phase and polarization were generated with high efficiency. In addition, using the pulses, nonlinear spectroscopy along a ring shape was established. Metal surface ablation experiments were performed, demonstrating total angular momentum effects.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2009 年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：非線型光学，量子エレクトロニクス，レーザー物理

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：超広帯域光パルス，分子コンフォメーション，モノサイクル光パルス，軌道角運動量，光渦

1. 研究開始当初の背景

アゾベンゼン ((C_6H_5) $N=N$ (C_6H_5))；以下では AB と記す) およびその誘導体は、2 つのフェ

ニル環 ($C_6H_5^-$) が同一平面内にあるトランスと、これらが同一平面上になくねじれの位置にあるシスという 2 つの構造異性体を有す

る。トランスアゾベンゼン（以下では trAB と記す）に紫外光を照射するとシスアゾベンゼン（以下では cisAB と記す）に異性化し、また逆に cisAB に可視光を照射したり、熱を加えると trAB に異性化する。このアゾベンゼンの光異性化のダイナミクスに関しては、N=N 二重結合の π 結合が解けて N-N 単結合となり、そこで回転が起こり異性化する経路（回転機構）、もうひとつは、N=N-(C₆H₅)の結合角が、直線型の遷移状態をしながら立体反転する経路である反転機構の2つが提唱されているが、決着を見ていない。

一方、研究代表者らは、超広帯域コヒーレント光波の発生・そのスペクトル位相の測定ならびに制御を行い、位相が精確に決定された可視・近赤外域では（当時）世界最短の2.8 fs(1.5 サイクル)のフーリエ変換限界光パルスの発生に成功した実績を有している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、モノサイクル域光パルス発生技術およびサイクル域光波整形技術、極限時間域光電場位相・振幅制御技術を用いて、構造異性体を有する(1)アゾベンゼン単分子の光誘起コンフォメーションダイナミクスを解明し、さらには、(2)単分子コンフォメーションをダイナミカルに制御することにより、光をトリガーとする高速応答電子輸送単分子スイッチの開発を目指すことである。

3. 研究の方法

以下の方法により研究を実施した。

(1) アゾベンゼン光異性化におけるメカニズムを検証するため、表面相互作用の異なる金属基板 Au(111)およびPt(111)上での光異性化前後 AB 単分子の走査トンネル顕微鏡 (STM) による観測。

(2) 光異性化、分子コンフォメーション変化を促す新たな光源として、時間・周波数領域極限位相・振幅制御だけでなく、ビーム内空間位相・偏光の制御を行った光波の発生。

①断面内位相を制御した超広帯域光渦パルス、高強度光渦レーザーの開発

②断面内偏光を制御した軸対称モード（径偏光）レーザーの開発

(3) ビーム内空間位相・偏光を制御した光パルスによる非線型分光法の確立。

(4) ビーム内空間位相・偏光を制御した光パルスと金属との相互作用実験。

4. 研究成果

(1) 紫外光照射による Au(111) および

Pt(111) 上 AB 単分子のコンフォメーション変化の STM による観測

超高真空 ($\sim 1.0 \times 10^{-9}$ Torr) 装置内において、trAB をそれぞれ Au(111) および Pt(111) 基板に吸着させ、その後、紫外光を照射する。紫外光照射前の AB 単分子を STM により観測した様子が図 1 である。

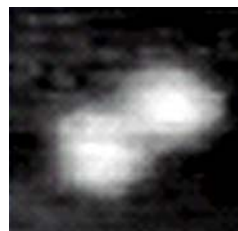


図 1 光異性化前のアゾベンゼン単分子（トランス型 trAB である）。

これに対し、照射後の AB 単分子は図 2 のように観測された。Au(111) 基板は AB 分子との表面相互作用（吸着エネルギー）が比較的小さい。このことにより、紫外光照射後、Au(111) 基板上で光異性化後の AB 単分子はシス型 cisAB となるが、一方のフェニル環のみが Au 表面と平行になり、もう一方のフェニル環はねじれた位置構造（通常の立体構造シス型）になる。このときの STM 像は単一のフェニル環の形を反映した図 2(a) のような像となる。

対照的に AB 分子との表面相互作用（吸着エネルギー）が大きい Pt(111) 表面では、紫外光照射後 cisAB へコンフォメーション変化するが、図 2(b) のように 2 つのフェニル環が Pt 表面に平行になるシス構造（平面構造シス型）をとる。このことは本研究で初めて見出された事実である。この事実は、基板表面相互作用が大きい場合、トランス型からシス型へコンフォメーション変化する際、フェニル環は平行なまま、構造変化することを示唆している。すなわち、表面相互作用が大きい基板上での光異性化では反転機構が支配的であるといえる。これば、AB の光異性化ダイナミクスを解明につながる大きな手がかりであるといえる。

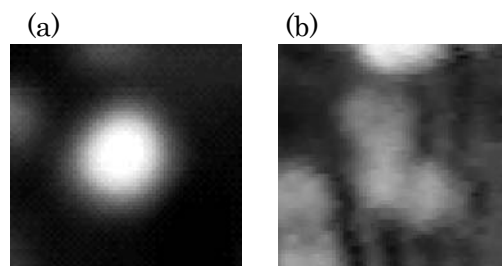


図 2 光異性化後のアゾベンゼン単分子。(a) Au(111) 基板上、(b) Pt(111) 基板上。

(2) 光異性化, 分子コンフォメーション変化を促す新たな光源としてのビーム内空間位相・偏光を制御した光波の発生

①断面内位相を制御した超広帯域光渦パルス, 高強度光渦レーザーの開発

通常の間偏光は, 光のスピ角運動量に対応するが, ビーム断面内の方位角に依存して, 位相を変化させると, 光に軌道角運動量を持たせることができる。このような光は, ビーム中心に位相特異点を持ち, 光渦と呼ばれる。この軌道角運動量は, 単分子のコンフォメーション変化に効果を与える可能性がある。そこで, 光異性化, 分子コンフォメーション変化を促す新たな光源として, ビーム内空間位相を制御した光波, 特に超広帯域光渦パルスの発生を行った。

我々の提案したチャージ分散・空間分散のない超広帯域光渦の発生システムは, 偏光板 (P), アクロマティック四分の一波長板対 (AQWP1, AQWP2), 軸対称偏光板 (ASP), アナライザー偏光板 (A) からなる光学系により構成される。ここでは, ASP としてはトポロジカルチャージ $l=\pm 2$ を発生させるように設計されたフォトニック結晶軸対称偏光板を, AQWP としては $\sim 400\sim 800$ nm の帯域を持つ波長板を用いている。光源としては, チタンサファイアレーザー増幅器を用い, その光パルスをサファイア結晶に集光し, 帯域 450 nm を持つ白色コンティニューム光を発生させる。その後コリメートし, 空間的に Gauss モード強度分布をつ白色コンティニューム光を上述のチャージ分散・空間分散のない超広帯域光渦の発生システムに入射させた。超広帯域光渦発生系を通過したビームの強度分布および断面プロファイルを示したのが図 3 である。中心の暗点の位置が波長によらず一致している。つまり, 500-800 nm の帯域において空間分散のない超広帯域光渦が発生していることがわかる。また, スペクトル分解された光渦の干渉パターンを観測したところ, 500-800 nm の帯域において, スペクトル分解されたそれぞれの光渦が同じトポロジカルチャージ $l=2$ を持つことを示すパターンが得られた。すなわち, 500-800 nm の帯域においてトポロジカルチャージ分散のない超広帯域光渦が発生していることがわかる。

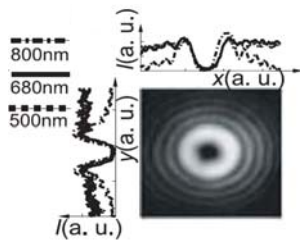


図 3 超広帯域光渦パルスのスペクトル分解空間プロファイル。

②断面内偏光を制御した軸対称モード (径偏光) レーザーの開発

ダイオードレーザー励起 Nd:YVO₄ レーザーにおいて, バウンス型共振器構造を採用し, 出力ミラーにフォトニック結晶ミラーを用いることにより, Nd:YVO₄ レーザー直接出力として世界最高の ~ 6 W の径偏光モードを得た。実験系は図 4 に示すとおりである。レーザー共振器内の偏光分布発展の解析も行っており, 径偏光モードは共振器の固有モードではないことを明らかにしている。スロープ効率としては $\sim 17\%$ が得られており, 共振器の偏光分布発展および共振器の Fresnel 数の最適化を行えば, さらなる高出力化が可能である。

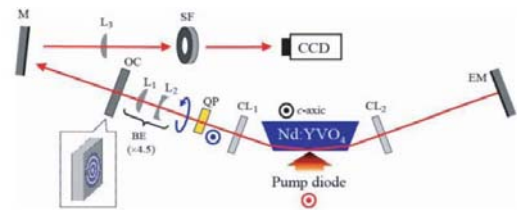


図 4 軸対称偏光モードレーザー. EM: 高反射率ミラー, OC: 出力ミラー, L: レンズ, CL: 円柱レンズ, QP: 1/4 波長板, SF: 空間フィルター。

(3) ビーム内空間位相・偏光を制御した光パルスによる非線型分光法の確立

超広帯域光渦の発生系において, AQWP2 と A とを 2 枚のアクロマティック半波長板 AHWP1, 2 に置き換えると, AHWP1, 2 の軸間の相対角に応じて, 任意の軸対称偏光モードを超広帯域において発生させることができる。この偏光角を任意に変化させることができる超広帯域軸対称偏光モード発生系を用いて, 擬 1 次元導体である NbSe₃ リング結晶のポンプ・プローブ過渡反射率測定を行った。その結果, 図 5 のようにリング状 1 次元伝導軸方向に沿った電子コヒーレンスを反映した, 信号の軸対称偏光モード方向依存性が得られている。直線状結晶から得られる信号の軸対称偏光モード方向依存性と合わせると, この結果は, リングに沿った電子の大局的なコヒーレンスを測定しているものといえる。

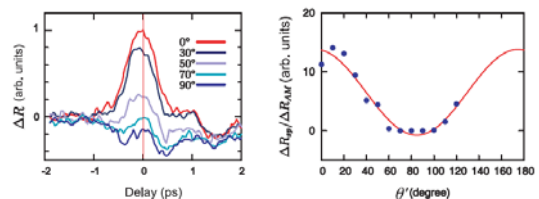


図 5 軸対称偏光モードによる NbSe₃ リング結晶の過渡反射率変化 ΔR 測定結果. 角度パラメータ θ は伝導軸と偏光のなす角度である。

(4) ビーム内空間位相・偏光を制御した光パルスと金属との相互作用実験

ビーム内空間位相・偏光を制御した光パルスと金属との相互作用実験として、トポロジカル光波の一つであるナノ秒光渦パルス（発振波長 1064 nm, パルス幅~40 ns, 直線偏光）を用いて、金属 Ta 表面アブレーション実験を行った。その結果、参照パルスである Gauss 光を穴あきにしたパルスの場合に比べ、アブレーション効率が向上し、深い加工痕ができること、加工表面のデブリが低減し、滑らかな加工が可能になることを見いだしている。また、偏光を円偏光にし、軌道角運動量 l とスピン角運動量 σ を合成した際のアブレーションも行った。 l と σ が異符号の場合は、直径 $2.5 \mu\text{m}$ 、高さ $3 \mu\text{m}$ の針状構造が形成されるのに対して、同符号の場合は直径 $0.5 \mu\text{m}$ 、高さ $10 \mu\text{m}$ 以上の鋭い針状構造が形成される。これは、光のスピン軌道相互作用効果の現れであり、ビーム径の $130 \mu\text{m}$ の光を用いて、極めて小さな構造体を作製できることがわかる（図 6）。

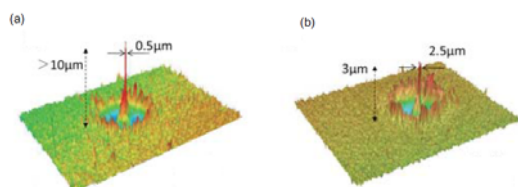


図 6 全角運動量を制御した光渦による Ta アブレーション結果。
(a) $l+\sigma=2$, (b) $l+\sigma=0$.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 14 件)

1. T. Omatsu, K. Chujo, K. Miyamoto, M. Okida, K. Nakamura, N. Aoki, R. Morita, "Metal microneedle fabrication using twisted light with spin", Opt. Express 18 (2010) 17967-17973, 査読有.
2. Y. Toda, S. Honda, R. Morita, "Dynamics of a paired optical vortex generated by second-harmonic generation", Opt. Express 18 (2010) 17796-17804, 査読有.
3. Y. Tokizane, K. Oka, R. Morita, "Dispersion-Free Ultrashort and Ultrabroadband Polarization Vortex Pulse Generation", Technical Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), [CD-ROM] CMU6 (2010), 査読有.
4. J. Hamazaki, R. Morita, K. Chujo, Y. Kobayashi, S. Tanda, T. Omatsu, "Optical-vortex laser ablation", Opt.

Express 18 (2010) 2144-2151, 査読有.

5. Y. Tokizane, K. Shimatake, Y. Toda, K. Oka, M. Tsubota, S. Tanda, R. Morita, "Global evaluation of closed-loop electron dynamics in quasi-one-dimensional conductors using polarization vortices", Opt. Express 17 (2009) 24198-24207, 査読有.
6. 森田 隆二, 時実 悠, 岡 和彦, 「軸対称偏光素子を用いた空間・チャージ分散フリー超広帯域光渦パルスの発生」, レーザー研究, 37 (2009) 801-805, 査読有.
7. Y. Ueno, Y. Toda, S. Adachi, R. Morita, T. Tawara, "Coherent transfer of orbital angular momentum to excitons by optical four-wave mixing", Opt. Express 17 (2009) 20567-20574, 査読有.
8. Y. Tokizane, K. Oka, R. Morita, "Supercontinuum optical vortex pulse generation without spatial or topological-charge dispersion", Opt. Express 17 (2009) 14517-14525, 査読有.
9. J. Hamazaki, R. Morita, Y. Kobayashi, S. Tanda, T. Omatsu, "Laser ablation using a nanosecond optical vortex pulse", Technical Digest of CLEO (Conference on Lasers and Electro-Optics) Europe, [CD-ROM] CC1.5 (2009), 査読有.
10. Y. Tokizane, K. Shimatake, Y. Toda, K. Oka, M. Tsubota, S. Tanda, R. Morita, "Pump-probe measurement of closed loop coherence in a quasi one dimensional ring crystal using a polarization vortex", Technical Digest of CLEO (Conference on Lasers and Electro-Optics) Europe, [CD-ROM] CF.P.18 (2009), 査読有.
11. M. Okida, Y. Hayashi, T. Omatsu, J. Hamazaki, R. Morita, "Characterization of $1.06 \mu\text{m}$ optical vortex laser based on a side-pump Nd:GdVO₄ bounce oscillator", Appl. Phys. B 95 (2009) 69-73, 査読有.
12. J. Hamazaki, A. Kawamoto, R. Morita, T. Omatsu, "Direct production of high-power radially-polarized output based on a side-pumped Nd:YVO₄ bounce amplifier", Technical Digest of Europhoton 2008, [CD-ROM] THoA.7 (2008), 査読有.
13. Y. Tokizane, T. Ogoshi, A. Taniguchi, K. Oka, R. Morita, "Spatial-dispersion-

free ultrashort optical-vortex-pulse generation using polarization singularity”, Technical Digest of Quantum Electronics and Laser Science (QELS) Conference, [CD-ROM] QTuI5 (2008), 査読有.

14. J. Hamazaki, A. Kawamoto, R. Morita, T. Omatsu, “Direct production of high-power radially polarized output from a side-pumped Nd:YVO₄ bounce amplifier using a photonic crystal mirror”, Opt. Express **16** (2008) 10762-10768, 査読有.

[学会発表] (計 28 件)

1. 鈴木雅人, 戸田泰則, 森田隆二, 「非線型屈折率効果を伴う物質の異方性を用いた光子のスピン軌道角運動量変換」, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 25 日, 神奈川工科大学 (厚木).

2. 豊田耕平, 中條恵介, 鳥越貴紀, 宮本克彦, 森田隆二, 尾松孝茂, 「ナノ秒光渦パルスによる金属マイクロニードルの成長方位制御」, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 25 日, 神奈川工科大学 (厚木).

3. 森田隆二, 尾松孝茂, 「位相・偏光特異性を持つ極限光パルスの発生とその応用」, レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会 (招待講演), 2011 年 1 月 10 日, 電気通信大学 (調布).

4. Y. Toda, Y. Tokizane, S. Tanda, R. Morita, “Global evaluation of closed-loop electron dynamics in NbSe₃ ring”, Collaborative workshop, “Charge density waves: small scales and ultrashort time” (invited talk), Vukovar, Croatia, 28 October (2010).

5. Y. Ueno, Y. Toda, S. Adachi, R. Morita, T. Tawara, “Arbitrary Control of Orbital Angular Momentum of Light via Excitons in GaN”, The 11th Chitose International Forum on Photonic Science and Technology, Chitose Institute of Science and Technology (CIST), Chitose, Hokkaido Japan, October 15 (2010).

6. T. Saito, Y. Toda, R. Morita, “Optical Vortex Generation and its Precise Control in Optical Fiber”, The 11th Chitose International Forum on Photonic Science and Technology, Chitose Institute of Science and Technology (CIST), Chitose, Hokkaido Japan, October 15 (2010).

7. 坂本盛嗣, 岡和彦, 村上尚史, 森田隆

二, 馬場直志, 「2 枚の軸対称半波長板を用いたトポロジカルチャージ $l=4$ の光渦発生」, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 9 月 14 日, 長崎大学 (長崎).

8. 鹿島準一郎, 森田隆二, 「干渉縞の時間変化を利用した複数光トラップの自在制御」, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 9 月 15 日, 長崎大学 (長崎).

9. 本田翔一, 戸田泰則, 淡路祥成, 上野雄鋭, 森田隆二, 「バンドルファイバーによるコヒーレント複合光渦パルスの伝送」, 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 9 月 14 日, 長崎大学 (長崎).

10. 森田隆二, 尾松孝茂, 「超広帯域光渦・偏光渦パルスの発生とその応用」, 第 5 回超高速光エレクトロニクス研究会, 「最近の超短パルスファイバレーザー」 (招待講演), 2010 年 8 月 20 日, 慶応大学日吉キャンパス (横浜).

11. Y. Tokizane, K. Oka, R. Morita, “Dispersion-Free Ultrashort and Ultrabroadband Polarization Vortex Pulse Generation”, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), San Jose, USA, May 17 (2010).

12. 時実悠, 岡和彦, 戸田泰則, 森田隆二, 「偏光分散のない超広帯域偏光渦パルス発生」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 19 日, 東海大学 (平塚).

13. 本田翔一, 戸田泰則, 森田隆二, 「コヒーレント複合光渦パルスの生成と制御」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 18 日, 東海大学 (平塚).

14. 中條恵介, 宮本克彦, 森田隆二, 尾松孝, 「円偏光光渦によるレーザーアブレーション」, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 17 日, 東海大学 (平塚).

15. 森田隆二, 「トポロジカル光波の発生とその応用」, レーザー学会学術講演会第 30 回年次大会 (招待講演), 2010 年 2 月 2 日, 千里ライフサイエンスセンター (豊中).

16. 森田隆二, 「トポロジカル光パルスによる低閾値アブレーション」, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2009, 光波シンセシス研究グループ シンポジウム 「環境に優しいレーザーの最前線」 (招待講演), 2009 年 11 月 24 日, 朱鷺メッセ: 新潟コンベンションセンター (新潟).

17. 上野雄鋭, 戸田泰則, 足立智, 森田隆

二, 俵 毅彦, 「四光波混合を用いた光の軌道角運動量の変換」, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009 年 9 月 9 日, 富山大学(富山).

18. 本田翔一, 上野雄鋭, 森田隆二, 戸田泰則, 「非線形媒質中における光渦対の伝播ダイナミクス」, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009 年 9 月 9 日, 富山大学(富山).

19. 中條恵介, 宮城祥雄, 浜崎淳一, 森田隆二, 尾松孝茂, 「ナノ秒光渦パルスによるタンタル表面のレーザーアブレーション」, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009 年 9 月 9 日, 富山大学(富山).

20. J. Hamazaki, R. Morita, Y. Kobayashi, S. Tanda, T. Omatsu, "Laser ablation using a nanosecond optical vortex pulse", Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, Munich, Germany, June 18 (2009).

21. Y. Tokizane, K. Shimatake, Y. Toda, K. Oka, M. Tsubota, S. Tanda, R. Morita, "Pump-probe measurement of closed loop coherence in a quasi one dimensional ring crystal using a polarization vortex", Conference on Lasers and Electro-Optics Europe, Munich, Germany, June 17 (2009).

22. 時実 悠, 島竹克大, 戸田泰則, 岡 和彦, 丹田 聡, 森田隆二, 「偏光渦パルス励起によるリング結晶の閉ループ特性の評価」, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 31 日, 筑波大学(つくば).

23. 森田隆二, 時実悠, 「超高速トポロジカル光波の発生と非線型光学への展開」, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2008, シンポジウム「トポロジカル光科学」(招待講演), 2008 年 11 月 6 日, 筑波国際会議場(つくば).

24. J. Hamazaki, A. Kawamoto, R. Morita, T. Omatsu, "Direct production of high-power radially-polarized output based on a side-pumped Nd:YVO₄ bounce amplifier", Europhoton 2008, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Paris, France, September 4 (2009).

25. 上野雄鋭, 戸田泰則, 足立 智, 森田隆二, 俵 毅彦, 「四光波混合分光による GaN 励起子のトポロジカル解析」, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2009 年 9 月 4 日, 中部大学(春日井).

26. 時実 悠, 岡 和彦, 森田隆二, 「空間

分散のない超短光渦パルス発生 II」, 第 69 回応用物理学会学術講演会, 2009 年 9 月 4 日, 中部大学(春日井).

27. R. Morita, "Observation of photo-induced surface phenomena of a single molecule on metals by scanning tunneling microscopy", International Work Shop on Nonlinear wave-mixing for laser technology, Chiba University (Chiba), July 18 (2008).

28. Y. Tokizane, T. Ogoshi, A. Taniguchi, K. Oka, R. Morita, "Spatial-dispersion-free ultrashort optical-vortex-pulse generation using polarization singularity", Quantum Electronics and Laser Science Conference, San Jose, USA, May 6 (2008).

〔図書〕(計 2 件)

1. Y. Ueno, Y. Toda, S. Adachi, R. Morita, T. Tawara, "Arbitrary Control of Orbital Angular Momentum of Light via Excitons in GaN", Polymer Photonics, and Novel Optical Technologies, PWC Publishing, 120-124, (2011).

2. T. Saito, Y. Toda, R. Morita, "Optical Vortex Generation and its Precise Control in Optical Fiber", Polymer Photonics, and Novel Optical Technologies, PWC Publishing, 234-238, (2011).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: レーザー加工方法

発明者: 尾松孝茂, 森田隆二, 丹田聡

権利者: 千葉大学, 北海道大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-79680

出願年月日: 2009 年 3 月 27 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 隆二 (MORITA RYUJI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 30222350

(2) 研究分担者

戸田 泰則 (TODA YASUNORI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 00313106

(3) 連携研究者

なし