

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04925

研究課題名（和文）フォトクロミズムとナノ光学の融合による階層的な光相関の自発的生成の基礎と応用

研究課題名（英文）Fundamentals and Applications of Spontaneous Formation of Hierarchical Optical Correlations through the Combination of Photochromism and Nano-optics

研究代表者

内山 和治（Uchiyama, Kazuharu）

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：70538165

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：機能発現の省エネルギー化と高速度化を目指し、非配線化の鍵となる物質中の共鳴的な励起輸送に注目した。ミクロにおける光異性化の連鎖とそのマクロへの階層的接続による自発的機能発現のため、光で色が変化するフォトクロミック結晶を基礎とする動的な光伝達構造の作製と微視的計測手法を確立し、ナノ光異性化とナノ光電子輸送を統合する理論を構築した。また、光異性化とナノ電子特性の相関を発見し、非破壊的な光異性化計測方法として応用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子デバイスの限界を光との融合により克服する社会的要請の中で、ナノ光記憶機構であるフォトクロミック微結晶を単位とする履歴を有する構造を自発的過程で形成し、励起から計測まで含めた機能として実現した点は重要な社会的意義を持つ。また、研究の中で、光異性化状態と局所電子特性の相関を発見し、さらにナノ光異性化とナノ光電子輸送を統合する理論を構築したことは、光電融合に向けた学術的にも応用上も重要な物理系を与えた。

研究成果の概要（英文）：To achieve energy-efficient and high-speed functional manifestation, we focused on resonant excitation transport in materials as the key to eliminating wiring. Using a nano-photochromic crystal, we aimed for spontaneous functional manifestation through the hierarchical connection of photo-isomerization chains at the microscopic level to the macroscopic level. We established microscopic measurement methods for creating dynamic light transmission structures with history-dependence and developed a theory integrating nano-photoisomerization and nano-electronic transport. Additionally, we discovered the correlation between photoisomerization and local electronic properties and applied this as a non-destructive photoisomerization measurement method. The hierarchical correlations in dynamic light transmission structures elucidated in this study represent significant progress toward achieving functions without wiring.

研究分野：近接場光学

キーワード：ナノフォトニクス ナノ光電子機能 フォトクロミズム 走査型近接場光学顕微鏡法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 機能発現の究極の省エネルギー化、高速度化のためには非配線化が鍵となり、物質中の励起輸送、特に共鳴的な励起輸送に注目が集まっている。

(2) 近接相互作用が有効に働くスケールでの現象(「マイクロ」)と、多数の構成要素が関与する相互作用で働くスケールでの現象(「マクロ」)の両者が共存するナノフォトクロミズム結晶系を提案してきた。

(3) フォトクロミック結晶のナノ光異性化の連鎖とそのマクロへの階層的接続が、物理系の個性を生かして機能を自発的に発現させる。

### 2. 研究の目的

(1) 入力に重み付けをして和を取る、機能の基本構造を物理系の励起輸送現象を直接使って非配線で自発的に実現する。

(2) マイクロでのフォトクロミズム現象にもとづく動的光伝達構造を作製し微視的計測により評価し、対応する理論を構築し、機能の基本ブロックを形成する。

(3) ナノフォトクロミズムのマイクロな物理現象と機能応用のマクロの相関とを階層的に接続する基本構造を実験的理論的に探索し、機能応用の基礎を構築する。

### 3. 研究の方法

(1) 光記憶微結晶の形成と2次元配列による動的光伝達構造を形成する。

(2) フォトクロミック微粒子2次元配列構造の動的光伝達現象を微視的に計測する。

(3) ナノ光異性化とナノ光電子輸送を統合して扱う新規理論を構築する

(4) マイクロ-マクロ相関形成の理論を探索する。

(5) マイクロからマクロへの階層構造を持つ試料を作製する。

(6) マイクロ-マクロ接続構造を持つ試料におけるマイクロ-マクロ相関を計測する。

### 4. 研究成果

(1) 光記憶微結晶の形成と2次元配列による動的光伝達構造の形成

動的光伝達構造の基本単位と位置づけたナノスケールのフォトクロミック微結晶のサイズおよび密度の制御方法を確立した。具体的には直径10 nmから数百 nmまでの微結晶を用意し、密度は光の波長領域に1個程度から近接場領域で接する密度まで、多種の構造を形成した。ここで近接場領域とは、光の波長よりも小さい構造に光が当たったときに現れる近接場光の典型的な広がりであり、通常構造サイズから波長の四分の一程度に相当する。

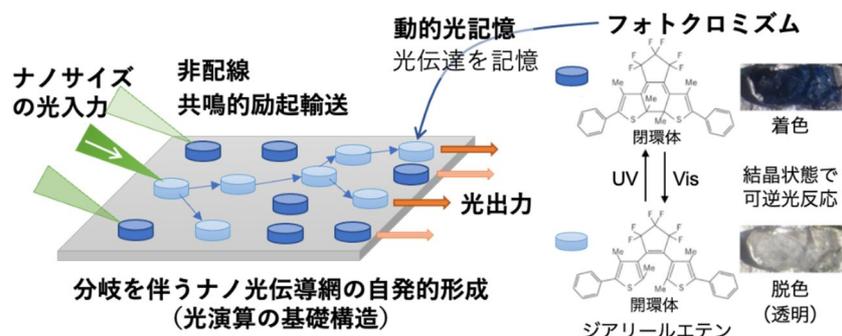


図1 フォトクロミック微結晶2次元アレイ構造とナノ光入出力相関計測系

(2) フォトクロミック微粒子2次元配列構造の動的光伝達現象を微視的に計測

形成したフォトクロミック微結晶の光異性化現象を、走査型プローブ顕微鏡で局所的に計測した。当初、透過近接場光強度による計測のみを想定していたが、金属基板を介した微結晶の電子特性が光異性化と連動することを発見し、光を用いずに、微結晶の光異性化状態を計測することが可能となった。微結晶が近接する二次元アレイ構造において、局所光励起を起点として光異性化が進行する、動的光伝達現象を計測した。

(3) ナノ光異性化とナノ光電子輸送を統合して扱う新規理論を構築

研究分担者が独自に開発した、近接場励起輸送の理論モデルに基づき、近接場励起による局所光異性化が伝達構造の基本単位の構造や吸光度に変化を与える要素を組み入れた新規理論を構築した。例えば構造変化を伴う場合、近接場励起輸送強度に正または負のフィードバックが現れることを示し、不均一な励起輸送と光異性化進行の理論的な推測と試料設計への応用が可能となった。

#### (4) ミクロ-マクロ相関形成の理論を探索

動的な光伝達構造の基本単位をナノスケールにおきこれをミクロと呼ぶと、それらが複数組み合わさって本質的に異なる動作をする場合を有用なマクロと呼ぶ。ミクロとマクロは相関を持つが、単純な平均ではない点が重要となる。これを近接場光学では階層性と呼び、アンギュラスペクトル展開によって扱う。結晶におけるナノフォトクロミズムが新たな近接場光源を生む連鎖現象は自発的に動的な光伝達構造を形成する。この内部構造を表面からの計測により明らかにすることが、階層性の利活用にとって不可欠である。本研究では、高い位置再現性を有する走査型プローブ顕微鏡のプローブと対象構造間の近接場光相互作用による励起輸送(計測)の逆問題を解く方法を提案し、動的な光伝達構造の内部構造推定に応用することに成功した。

また、ミクロとマクロの本質的な違いを取り扱う方法として、不連続な自然現象を扱う初等カタストロフ理論を適用した。フォトクロミック分子が結晶構造を持つことに由来する機械的歪みによる履歴現象をくさびまたは燕の尾のカタストロフィで取り扱った。これにより、試料の光異性化特性のデザインや、繰り返しへの不連続挙動の活用の指針を得た。

#### (5) ミクロからマクロへの階層構造を持つ試料を作製

フォトクロミック微結晶を基本単位とする階層構造を持つ試料として、物理的に階層的な構造、金属ナノ構造との相互作用を通して階層的な構造、の2つのアプローチを取った。

ここで物理的に階層的とは、制御された不均一性を持つことに相当する。本研究では微結晶を含む水をガラス板上に散布することで試料を形成している。この方法での不均一性の制御は困難であり、基板の事前加工、光トラップによる微結晶位置制御を検討した。基板の事前加工の例としては、金属膜を成膜し、突起構造を作成することで、微結晶散布時の微結晶配置の違いを調べた。水への濡れ性変化により、特異な島構造が見られたが制御は困難であった。光トラップを用いた微結晶の水中でのトラップに成功し、微結晶を望みの位置に設置すること、または水中にて小規模な微結晶アレイを形成することにつながる成果を得た。また、この研究では、フォトクロミック結晶の光異性化により、光トラップ力が可変であることを世界で初めて示した。さらに上記の2つの実験から、微結晶の水中での振る舞いが光異性化でスイッチするという着想を得て、光異性化率と、縞状構造の関係を調査し、均一性を制御する基礎的知見を得た。

次に、マクロ計測への変換機構として金ナノロッドの使用を検討した。結晶試料上に金ナノロッド含有液を塗布することで簡単に配置できることを確認した。作成した試料において、本研究で構築した顕微システムにて、金ナノロッドを介した透過光計測を行い、配置しなかった場合と比べて、透過光の変化レートすなわち異性化レートが遅くなる傾向を得た。これは、光異性化が生むナノ構造と金ナノロッドが相互作用し、近接場光を効果的に伝搬光に変換したためと推察され、金ナノロッドを動的な光伝達経路の終端に配置することの有用性を示唆する。

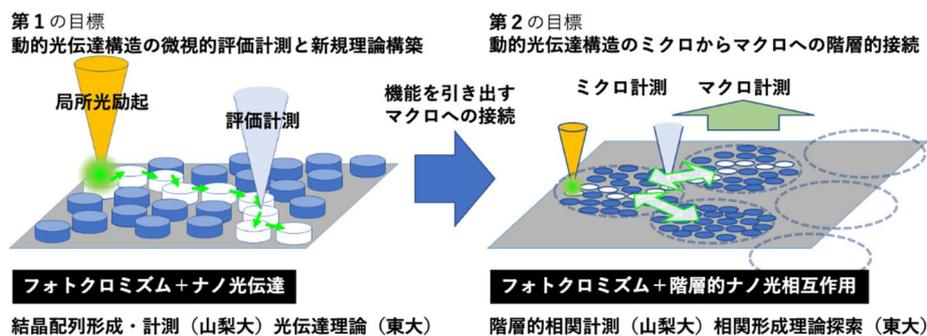


図2 階層的動的な光伝達構造とマイクロマクロ計測系

#### (6) ミクロ-マクロ接続構造を持つ試料におけるミクロ-マクロ相関を計測

ここまですでに触れた計測もあるが、本研究で立ち上げた特徴ある計測系、およびそれにより行った計測実験について紹介する。

まず、通常、顕微鏡は試料の片側からのみ計測するが、本研究では、試料の表裏の相関に注目しており、試料を表裏から計測する光学顕微システムを構築した。この系は観測光、光異性化光の照射およびカメラを有する顕微計測を試料表裏のどちらからでも、かつ同時に行うことが可能なシステムである。この測定系を用いて、フォトクロミック結晶表面の各点における光異性化レートを数マイクロメートルの空間分解能で計測し、金ナノロッドとの積層の効果など、結晶中の分子の光異性化というミクロな現象のマクロな光計測への寄与を明らかにした。

マクロ計測系とミクロ計測系を結合した、マイクロマクロ相関計測系を立ち上げた。具体的には、上部開放型のSTM/SNOM系を導入し、試料裏面から通常の顕微鏡にて光励起・光計測可能な系を構築した。これにより、マクロな光異性化進行に伴う、ミクロな光異性化パターンの変化、特に光異性化境界の移動の計測に成功した。

我々の研究室が有する、試料表裏のナノ光相関計測装置は、世界唯一の計測装置であり、層状試料におけるナノ光励起輸送を、ナノ光入力ナノ光出力の高い空間分解能で計測可能である。本研究では、階層的構造計測のために、蛍光のオン・オフを有する結晶におけるナノ光出力相関

の計測、ミクロなナノ光異性化進行の履歴特性の計測、ナノサイズ微結晶におけるナノ光異性化の計測をおこなった。

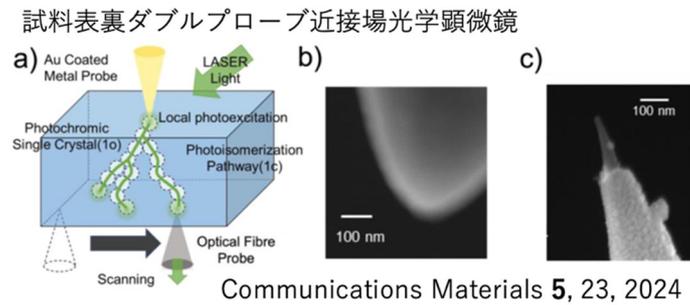


図3 試料表裏ナノ光入出力相関計測

蛍光を発するフォトクロミック分子からなる微細構造は、透過光計測のみならず、各ナノ構造からの発光も有するため、内部構造とプローブの階層的な相互作用が可能である。これにより、階層的計測から内部の階層構造の逆演算が可能となる。

物理的階層性は空間による部分が大きいが、動的光伝達構造の特色は、時間方向への展開が可能である点である。近接場光を介した励起輸送と結晶の機械的な歪みのバランス構造は、異性化の履歴を物質中に複雑に記憶する。これは新たな光異性化および光伝達現象に違いを生む環境としての働く。本研究では、光異性化構造を結晶中および、結晶アレイ構造上で複数回行い、その履歴が、異性化信仰に与える影響を微視的に調べた。その結果、意思決定への応用上も利点となる、記憶間の負の相関が明らかとなった。

層状構造の表裏に光入出力の構造を配し相関を計測することはナノ光相関機能の解明と応用に不可欠である。単位構造が光波長よりも小さい微小構造にて入出力相関をサブ波長スケールで行う新規手法として、TEMメッシュ上における微結晶アレイ構造の担持と二つのプローブを基本単位構造上で対向させる位置制御機構を提案実装し計測に成功した。STM-SNOMダブルプローブ系での計測の結果、伝搬光励起による試料全体の光異性化が並行しコントラストがつかない問題が発生した。SNOM-SNOMダブルプローブ系での計測に移行し、ナノメートルでの異性化の多様性とマクロの微結晶間励起輸送の対応関係の計測へ発展させる。

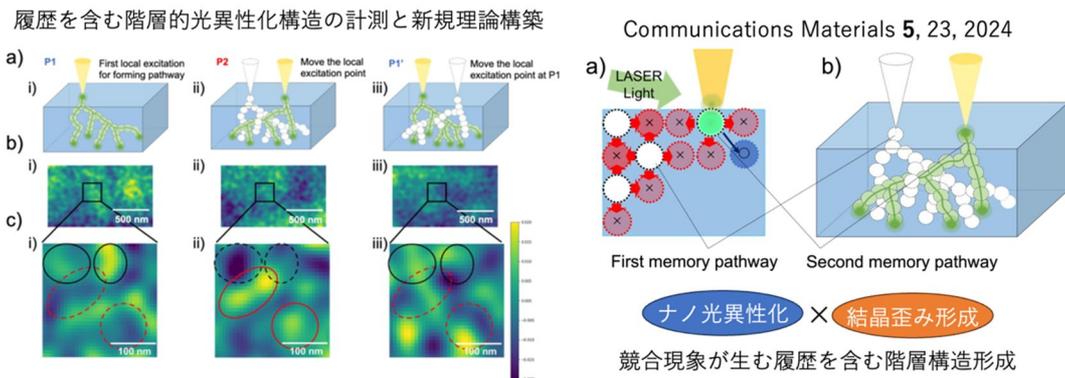


図4 ナノ光入出力相関の計測と新規理論構築

(7) 当初予想していなかった特筆すべき成果

本研究開始時には電子特性に基づく光異性化状態計測は想定しておらず、対応関係を明らかにしたことは、光異性化の途中経過を計測光による追加の異性化を含まずに精密に計測する新規手法や、光よりもより高い分解能で光学特性・電子特性に対する環境としての歪み場の生成と計測に発展する成果である。

微結晶作成については基礎技術を確立していたが、アレイ構造作成は本研究の課題であった。その方法の模索の中で、新たなフォトクロミック微結晶の光トラップと光異性化への応答の観察に成功し、その観察における光異性化と水中での挙動の変化の考察からマランゴニ対流に着目した新たな微結晶設置方法を発見するに至った。水中での挙動の光スイッチングは多分野への応用が可能な成果である。

微結晶における光異性化、およびそれに伴う破砕の検討から、フォトクロミズムに関わる不連続現象を初等カタストロフ理論で分類し、不連続現象をデザインする新規発見に至った。2次元アレイ構造における自発的対称性の破れは、不連続現象を内包するため、光異性化に対する物性変化のデザインおよび2状態を超える複数状態間変化をアレンジ可能になったことは、本研究を今後さらに発展させていく上で、当初の想定を超える重要な成果となった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Arakawa Yuji, Uchiyama Kazuharu, Uchida Kingo, Naruse Makoto, Hori Hirokazu	4. 巻 5
2. 論文標題 History-dependent nano-photoisomerization by optical near-field in photochromic single crystals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-024-00464-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Uchiyama, J. Fick, S. Huant, K. Uchida, M. Naruse, and H. Hori	4. 巻 121
2. 論文標題 Optical trapping of photochromic microcrystals by a dual fiber tweezers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 APPLIED PHYSICS LETTERS	6. 最初と最後の頁 111103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0101484	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hirotugu Suzui, Kazuharu Uchiyama, Kingo Uchida, Ryoichi Horisaki, Hirokazu Hori, and Makoto Naruse	4. 巻 133
2. 論文標題 Mathematical modeling of morphological changes in photochromic crystals by catastrophe theory	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JOURNAL OF APPLIED PHYSICS	6. 最初と最後の頁 55110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0119073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 K. Uchiyama, K. Uchida, T. Fukaminato, S. Nakamura, M. Naruse, H. Hori
2. 発表標題 Nano-Photoisomerization by Optical Near-Field Excitations
3. 学会等名 10th International Symposium on Photochromism (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuji Arakawa, Kazuharu Uchiyama, Yuki Hashimoto, Kingo Uchida, Hirotsugu Suzui, Makoto Naruse, and Hirokazu Hori
2. 発表標題 Observation of the history dependence of two nano-photoisomerization pathways in photochromic single crystals
3. 学会等名 The 16th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	成瀬 誠  (Naruse Makoto)  (20323529)	東京大学・大学院情報理工学系研究科・教授    (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
フランス	University of Grenoble Alpes	CNRS	Institut Neel