

「光誘起構造相転移の理論」の将来展望

那須奎一郎（物構研）

現象：光誘起相転移とは如何なる現象を言うのか

結晶に、僅か数個の可視光を照射しただけで、構成原子や電子の間に、照射前とは全く異なる新しい秩序が成長し、照射部分だけ構造が変化し、光学的・磁氣的・電気的特性も変わり、最終的には、**巨視的規模にまで達する光励起状態のドメインが出現する**。このような不思議な現象が、最近、相次いで、幾つかの結晶で発見されている。これら一群の現象は、総称して、**光誘起相転移**と呼ばれる。

研究の焦点 この光誘起相転移が、

- 1) 如何なる条件下で起きるか、(物質の潜在的多重安定性)
- 2) 如何なる非線形動力的**機構**を通して起きるか、(臨界性、初期条件敏感性)
- 3) 如何に通常の**熱的相転移**と相違するか。

特に、僅か数個の光照射と云う**微視的過程**から出発したにも拘らず、エネルギーの緩和と散逸を経るにつれ、**巨視的規模にまで成長する、励起ドメインの自己増殖と秩序形成の非線形非平衡動力学**を解明する。

3 大研究分野に関連

赤外から可視光を経てX線領域にまで跨る固体分光学

新物質を探索する材料科学

自己秩序形成機構を解明する非線形非平衡量子統計力学

現在研究対象となっている物質

テトラ・チア・フルバレン・パラ・クロラニル(TTF-CA)等の有機電荷移動型錯体結晶、

ポリ・ダイアセチレン等の各種有機ポリマー、

鉄アンモニア錯体、ハロゲン架橋型白金錯体、等の種々の金属錯体結晶、

SrMnO₃や、その他のマンガン系磁性化合物、

BiI₃、GaAs、等の無機層状及び超格子半導体、

SrTiO₃等の金属酸化物型誘電体、

現在研究されている相転移現象の具体例

1. 有機電荷移動型錯体結晶テトラ・チア・フルバレン・パラ・クロラニル(TTF-CA)での光誘起イオン性 中性構造相転移

- 2 . 鉄アンモニア錯体結晶での光誘起反磁性 常磁性相転移
- 3 . SrMnO_3 での光誘起強磁性 常磁性相転移
- 4 . CdMnTe での光誘起常磁性 強磁性相転移
- 5 . SrMnO_3 での光誘起常誘電 強誘電相転移
- 6 . BiI_3 での励起子常流動 超流動相転移
- 7 . プルシアンブルー類似体における光誘起強磁性と転移温度光制御
- 8 . 光誘起相転移と熱誘起相転移とは異なると云う実験的証明
(鉄アンモニア錯体結晶)

硬軟 X 線分光の果たす役割とその国内外の状況

1 . 時間分割構造解析

この種の研究の初期の発展段階においては、可視光照射によって生成する巨視的励起ドメインを実際に観測する方法は、やはり、赤外吸収や、別の可視光吸収の測定であった。例えば、有機電荷移動型錯体結晶テトラ・チア・フルバレン・パラ・クロラニル (T T F - C A) での光誘起イオン性 中性構造相転移では、イオン性状態から中性状態へ転移した T T F 分子の数を計測するのは、T T F 分子の光吸収スペクトルの変化や、赤外吸収スペクトルの変化であった。

しかし、これは、迂遠な方法なので、現在は、フェムト秒からピコ秒の超短 X 線パルスを用いて、可視レーザー照射後の励起ドメインの生成を、直接時間分割で構造解析しており、個々の原子の動き、ドメインの空間的構造、その時間的な生成と消失、等の動力学が明らかになってきている。

具体例

- 1 . 1 Ge 結晶の光誘起超高速固相→液相転移、(研究機関 ALS),
Si (111) 基盤上に成長させた Ge 薄膜、可視レーザーを照射し Ti-K アルファ線
で時間分割構造解析。可視レーザー照射後、約 0 . 1 ピコ秒で、固相特有
のブラッグ・ピクが消失。
- 1 . 2 VO_2 結晶での光誘起超高速絶縁体→金属相転移 (研究機関 ALS),
低温モノクリニック型絶縁体に可視レーザーを照射し、Cu-K アルファ線で
時間分割構造解析。可視レーザー照射後、約 0 . 1 ピコ秒で、ルチル型金属
相に転移し、ルチル型に特有のブラッグ・ピクが発生。
- 1 . 3 T T F - C A における光誘起高速中性→イオン性相転移 (研究機関 E S R F)
Beam Line ID09, 中性相にレーザーを照射し、放射光で時間分割構造解析。
可視レーザー照射後、約 4 0 0 ピコ秒で、イオン性相に特有のブラッグ・ピ
-クが発生。

1.4 光誘起相転移と熱誘起相転移とは異なると云う実験的証明

(研究機関 Spring-8, BL02b2、守友浩、名大工)

鉄アンモニア錯体結晶の低温反磁性相にレーザーを照射して得られる光誘起常磁性相と、この物質の温度を上げて出来る高温常磁性とを、X線構造解析で比較したところ、両方で常磁性相の格子定数が明瞭に異なる事が判明。これには高速の測定は不用。

1.5 コヒーレント・フォノンによる軌道放射X線の長短パルス化(研究機関 ALS)

軌道放射X線をGe薄膜を透過させた後、対象となる物質に照射する事を考える。この際、薄膜に別の方向からレーザー光を照射して、コヒーレント・フォノンを発生させ、瞬間的に光で相転移を起こし、ブラッグ回折の条件を一瞬だけ変える。結果として、ある方向では、軌道放射X線が長短パルス化される。

2. 光誘起XAFS

光誘起相転移の前後におけるX線吸収端の構造の変化を測定し、相転移による原子の局所の変位を直接決定。転移を起こした部分を溜め込むだけなので、高速の測定は不用。

例 鉄アンモニア錯体結晶での光誘起反磁性 常磁性相転移

におけるXAFS変化。研究機関 KEK-PF、大柳(産総研)、田中(京大)

3. 光誘起軟X分光

光誘起相転移の前後における光電子スペクトル、内殻X線吸収スペクトル、発光スペクトルの変化を測定し、相転移による電子状態の変化を決定。転移を起こした部分を溜め込むだけなので、高速の測定は不用である。しかし、時間分割軟X線分光が実現すれば、電子状態の変化の動力学も解明できるようになる。

辛(物性研) 鎌田(分子研、佐賀大理工) 岩住(物構研)

理論的研究の展望

光誘起相転移の理論的研究の展望は、このような種々な現象を対象にして、前述の研究の焦点のところに纏めてあるような視点で、あらゆる物理学的・数学的手法を駆使して解明することである。

文化的社会的貢献、応用との関係、うたい文句

1. 新しい光記録材料開発への発展の可能性

現在の記録媒体は、磁氣的ドメイン構造を利用したものか、光による高温焼き付け法が主である。本研究で得られた知見は、将来、高温発熱を伴わない新しい高密度光記録材料の開発へ発展する可能性が期待され、ポリ・ダイアセチレンや、その他の有機ポリマーでは、既に応用研究も試みられている。また、光で生成したナノ・ドメインの新しい輸送法を開発することにより、新しい通信原理の開発ならび、光表示材料の開発につながる事も期待される。

2. 化学的組成を変えない物質設計と探索

これまでにない新しい機能や特性を有する物質を探索・開発・設計する事は、現代物質材料科学の大きな使命である。しかし、その方法は、規準となる母結晶に化学的修飾を施したり、組成比を微妙に変化させる等々の化学的方法が主である。本研究では、化学的組成比を全く変化させず、光で当該物質の基底状態や熱平衡状態にはない、新しい非平衡状態を誘起するものであり、ありふれた既知の物質から出発しても、これまでにない状態が出現することが予想され、物質の多様性の発見と言う意味で、その意義は大きい。

3. 新しい物質観の構築

この研究の結果により、我々は、従来から抱いている通常物質観を大きく変える事も可能となる。従来の我々の物質観と云うのは、例えば、「鉄は、〇〇度で強磁性となり、それ以上の温度では常磁性金属である」等々と云うように、常に熱平衡状態のみを通覧し、当該物質の物質観を構築してきた。しかし、極く最近の研究によれば、ある種の絶縁体を低温で光照射すると、当該物質の如何なる平衡状態（低温相、高温相）にも現れない、全く新しいナノ構造秩序を持った半巨視的状态が実現する事が判明した。つまり、当該物質の化学的組成を全く変える事無く、どの平衡状態にもない非平衡的状态を光で実際に出現させる事が可能になったのである。この機構を理論的に解明し、一般的概念として確立できれば、我々の物質概念は、これまでよりも一層、重層的で多彩なものとなろう。

以上は、以下の方々から直接間接に頂いた論文や資料から作成したものです。

可視レーザー分光実験	腰原伸也(東工大理)、谷村克巳(阪大産研)、 中村新男(名大工)、末元徹(物性研)、 橋本和仁(東大先端研)
レーザーと硬X線	大柳宏之(産総研)、田中耕一郎(京大理)、 守友浩(名大工)、田中義人(SPring-8)
レーザーと軟X線	辛殖(物性研)、鎌田雅夫(佐賀大理工)、 岩住俊明(物構研)