

科学研究費補助金（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成 19 年度採択分

平成 22 年 4 月 27 日現在

研究課題名（和文） **光誘起構造相転移動力学の研究**

研究課題名（英文） **Dynamical studies of photoinduced
Structural phase transition**

研究代表者

氏名 谷村 克己 (Tanimura Katsumi)
大阪大学・産業科学研究所・教授



研究の概要：超短パルスレーザー励起によって発生する構造相転移（光誘起構造相転移）の超高速動力学を、 10^{-13} 秒の時間分解能を有する電子線回折装置を用いて直接的に観察し、構造相転移過程における多粒子系の非線形量子動力学を実時間・実空間で直接解明する。その知見を、高度な理論的研究と融合させ、構造相転移の微視的・統一的理解を達成すると共に、励起状態を介した新物質相創製への指針を確立する。

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学

キーワード：構造相転移、時間分解分光、電子線回折、走査型トンネル顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

巨視的量子多体系としての固体が示す協力現象の最も典型的な事象である相転移において、構造相転移では、電子系と格子系との相互作用が協力的駆動力として作用し、格子構造・対称性・電子状態が異なる2つの状態が巨視的スケールで転移する。現在、この構造相転移研究は、パラダイムの革新的変貌下にある。従来の、熱力学的安定（準安定）相の静的構造・電子状態の解明や相間の準静的な変換を中心的課題とした研究から、構造相転移の本質である多粒子系の集団的・協力的・非線形量子動力学を実時間・実空間上で直接解明する方向へと、大きく飛躍しつつあり、非平衡状態を介した新物質相の創製をも展望する極めて独創的なパラダイムが、世界的規模で形成されつつある。

2. 研究の目的

本研究においては、超高速で進展する構造相転移動力学に対して、

- 1) 種々の光誘起構造相転移現象の中から典型例を対象として厳選し、
- 2) 極限的時間・空間分解能を有する実験手法を用いて、励起電子系の超高速緩和現象と格子系の超高速動力学の双方に対する直接的な知見を獲得し、
- 3) 高度な理論的研究による協力的動力学解析を融合させ、

光誘起構造相転の微視的・統一的理解を達成する事を目的とする。これによって、凝縮系

科学に新たなパラダイムを切り開く。

3. 研究の方法

研究遂行においては以下4つの分担課題：

- 1) 励起状態の超高速緩和過程の研究
- 2) 時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究
- 3) 光誘起相の原子構造の研究
- 4) 光誘起構造相転移動力学の理論的研究を設定し、有機的に研究を進める。特に、格子系の超高速動力学の直接観測の為、 10^{-13} 秒の時間分解能を有する電子線回折装置を開発し、格子系動力学を実時間追跡すると共に、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を駆使して、光誘起で発生した新たな構造を原子レベルから直接決定する。

4. これまでの成果

(1) グラファイトの光誘起相転移によって発生する新規炭素相”Diaphite”の発見

STM とトンネル分光手法を併用した系統的研究によって、グラファイト上の光誘起相構造に対して明確な原子構造と電子状態に関する知見を得ることに成功した。この実験的研究と並行して大規模原子クラスターに対する全エネルギー計算に基づく理論的研究を進め、光誘起構造相が、熱力学的には到達出来ない第3の炭素凝縮構造(“Diaphite”相と命名)である事を明らかにした。

この成果のインパクトは大きく、世界科学界の代表的な学術情報誌でもある Nature 誌

の Research Highlight 欄にも取り上げられて、“Diaphite Domain”として紹介されている。

(2) 時間分解 2 光子光電子分光による励起電子系超高速緩和過程の直接観察

構造相転移をトリガする電子系励起状態の超高速緩和過程の研究において、励起電子系動力学を運動量・エネルギー空間で直接的にプローブ可能な時間分解 2 光子光電子分光法を用い、Si 結晶伝導帯に光励起された hot electron の超高速緩和過程を直接観察する事に成功した。その結果、電子電子散乱と電子格子相互作用によって、励起後 40fs で電子系のみ準平衡状態が形成されるが、この過程で 50% のエネルギーが超高速で格子系に伝達されること、その後、240fs の時定数で格子系との熱平衡が達成される事が解明され、この手法の有用性が立証された。今後この手法を駆使して、光誘起相転移に固有な初期条件敏感性の起源を解明する。

(3) 世界最高性能のフェムト秒時間分解透過電子線回折装置の開発

本研究における主要課題の一つは、無機固体の格子振動周期に対応する 10^{-13} 秒 (100fs) の時間分解能を有する電子回折測定装置の開発とそれによる光誘起構造相転移過程の直接観察である。この種の装置開発は、我が国では欧米に比して 4-5 年の遅れがあり、本研究において初めて、本格的な開発研究が始まった。図 1 に我々が開発したフェムト秒時間分解透過電子線回折装置 (U-TED1) を示す。

装置は、フェムト秒レーザーフォトカソード部、超高真空中での電子回折測定を可能にする電子レンズを含む回折部、微弱な回折ビーム強度を高感度に検出する検出部、から構成されている。必要な諸特性を満足する装置製作経験は、我が国の企業には皆無であり、本計画関連研究者の経験と英知を結集して独自に開発を続け、完成させたものである。

装置性能は、時間分解能 90 fs、パルスあたりの電子数 $>10^7$ 個、 $\Delta E/E < 10^{-4}$ であり、厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の試料に対して、極めて明瞭な回折パターンが測定できる。現在続けている検出

U-TED1 <100-fs temporal resolution!!

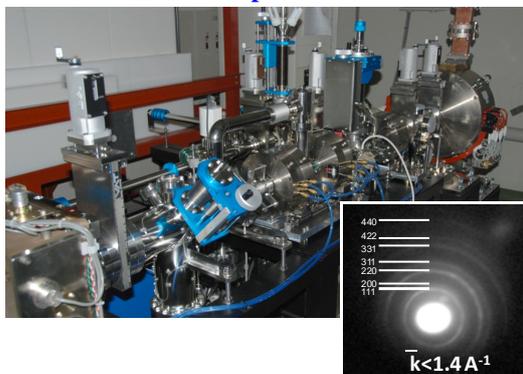


図 1 フェムト秒時間分解透過電子線回折装置

装置の超高感度化が完成すれば、世界初のシングルショット時間分解回折測定も可能になる。この特性は、現時点では世界最高性能であり、この装置の完成自体も世界に先駆け重要な成果である。更に、この完成によってフェムト秒時間分解電子顕微鏡実現への道が大きく拓かれた。今後この装置を用いた構造相転移動力学の研究を推進する。

5. 今後の計画

1) 励起電子系の価電子帯正孔の緩和動力学を実験的に解明し、光誘起相転移現象に現れる初期条件敏感性のミクロな機構を完全に解明する。

2) 光誘起構造相転移過程の格子系超短時間直接観察において、既に重要な結果を得ている、Si、グラファイト、および相転移型記憶材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ に加え、光励起によって金属-非金属相転移を示す VO_2 結晶、グラファイトと同様な層状物質である BN 結晶、擬一次元有機錯体 TTF-CA 等の有機物質系に対する研究を推し進め、光誘起構造相転移の統一的理解に向けた研究を推進する。

3) 理論的には、①自己相互作用補正を取入れた励起状態第一原理分子動力学計算手法の開発、②異なる結合様式変換によって発生する構造相転移動力学に関する統一理論構築、を中心とした研究を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(研究代表者は二重線、研究分担者は一重下線、連携研究者は点線)

○J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi, and K. Nasu, “Formation of sp^3 -bonded carbon nanostructures by femtosecond laser excitation of graphite” Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 087402-1-4.

○ T. Ichibayashi and K. Tanimura, “Ultrafast carrier relaxation in Si studied by time-resolved two-photon photoemission Spectroscopy” Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 087403-1-4.

○J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Yoshida, K. Tanimura, and J. Urakawa, “100-femtosecond MeV electron source for ultrafast electron diffraction” Radiat. Phys. Chem., 78 (2009) 1106-1111.

○K. Nishioka and K. Nasu, “Early-stage real-time dynamics of interlayer sp^3 -bond formation by visible-light irradiation of graphite”, Phys. Rev. B 80 (2009) 235420-1-8. 他、原著論文 61 報、国際会議招待講演 23 件、国内学会招待講演 6 件

ホームページ等

大阪大学産業科学研究所谷村研究室

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/aem/>