

## 光と物質の一体的量子動力学が生み出す新しい

### 光誘起協同現象物質開拓への挑戦

Development of novel photo-induced phase conversion materials based on quantum dynamics control of Charge-Structure-Spin-Photon coupled systems

課題番号：18H05208

腰原 伸也 (KOSHIHARA, SHINYA)

東京工業大学・理学院・教授



#### 研究の概要

物性の起源である、電荷・構造(電子軌道)・スピンという3つの量子自由度が絡み合って多数の構成原子が生み出す秩序(相転移)の発現を、物質内協同相互作用が生む素励起と光子が強く結合する過程(量子光誘起相転移)を利用し、超高速かつ方向性も含め制御することに挑戦する。そして3自由度の秩序が複合的に変化する光誘起マルチフェロイクス物質の開拓を目指す。

研究分野：物性物理学、光物性

キーワード：光誘起相転移、フェムト秒パルス電子線、量子ダイナミクス、超高速ダイナミクス、隠れた物質秩序

### 1. 研究開始当初の背景

安定な物質構造やその光励起状態からのエネルギー緩和過程に基づいて、半導体、誘電体、磁性体といった様々な材料の相転移を光で制御する手法(古典型光誘起相転移)の開発が、わが国が世界を先導しつつ進められてきた。しかしながらこの従来型の指針では、膨大な情報処理や高効率エネルギー利用に不可欠な、超高速光相スイッチ材料や光エネルギー変換材料開発は、緩和過程を伴うが故に、原理的に達成困難であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、3つの量子自由度(電荷・軌道・スピン)が絡み合って固体中に生み出される秩序(相転移)を、物質内協同相互作用が生む素励起の時間振動(量子振動)と光子が強く結合する過程(量子光誘起相転移)を利用し、超高速に制御することを目指す。具体的には、光励起によって極短時間に発現する、光励起特有の新秩序状態の特性を、量子振動一周期をも凌駕する時間分解能を持った分光観測手法、構造観測手法を用いて明らかにする。この為にスピン偏極フェムト秒電子線回折装置開発を行う。得られた知見を基盤に、古典的光誘起相転移では実現不可能な、超高速可逆光相変換や光で3自由度の複合的秩序変化を示す新奇な物質の開拓に挑戦する。

### 3. 研究の方法

量子光誘起相転移過程を制御し、それに伴う構造、磁気特性の変化を明らかにするために、

30フェムト秒(fs)のパルス幅を持つスピン偏極超短パルス電子線回折装置を開発する。得られる知見と、超高速分光研究の知見を組み合わせて、量子光誘起相転移の特性を明らかにし、Hidden Stateの発現過程、さらには3自由度の複合的変調(光マルチフェロイクス)が可能な物質の創成に、有機金属化学、無機材料開発の専門家と協力して取り組む。

### 4. これまでの成果

(1)プロトン- $\pi$ 電子結合型誘電体(図1上部)に、周波数がおおよそ40THzの中赤外光を照射することで、高強度レーザパルスの持つ「電場振動」をそのまま利用した新しいタイプの強誘電性の光制御に室温で成功した。これは、光電場と物質場が一体化して誘電秩序の変化を引き起こす、超高速量子操作を具現

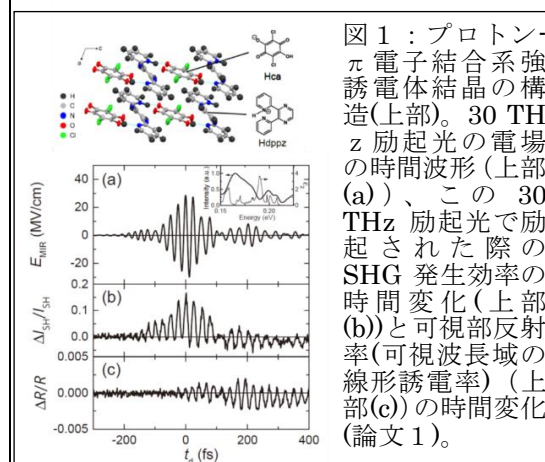


図1：プロトン- $\pi$ 電子結合系強誘電体結晶の構造(上部)。30THz励起光の電場の時間波形(上部(a))、この30THz励起光で励起された際のSHG発生効率の時間変化(上部(b))と可視部反射率(可視波長域の線形誘電率)(上部(c))の時間変化(論文1)。

化したものとして紹介記事が掲載されるなど注目された(論文1)。現在、光誘起超高速構造変化観測に取り組んでいる。

(2) 遷移金属酸化物誘電体系における電荷-軌道の複合秩序は、誘電性の超高速光制御に直結する。この種の物質開発の過程で合成された、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  において構造歪と電荷移動が強く結合する特性(電荷-格子(軌道)強結合)が負の熱膨張特性の巨大化につながることを初めて発見し報告した(論文2)。これは、まさに、光強誘電制御のマイクロメカニズム探求の過程で電荷-格子結合の重要性に気が付き、それが負の熱膨張という全く異なる方向の新物質設計のヒントになるという、創発的研究成果であり、紹介記事掲載など社会的にも注目された。

(3) 本研究における 30fs スピン偏極電子線回折装置の技術基盤になったサブピコ秒電子線回折装置を利用し、本研究の準備実験を行い、様々な物質における超高速構造変化に関する知見を集積した。その中で、液晶材料開発の専門家との協力によって、新開発の液晶相材料(図2)においてドメインの高感度超高速光制御が室温で達成可能なことを、サブピコ秒時間分解電子線回折の観測から初めて明らかにした(論文3)。この結果は、もちろんエネルギー緩和を伴う古典的光誘起相転移の枠組みに分類されるものではあるが、従来の液晶材料の光誘起構造制御で報告されてきた結果と比較すると、数桁速い応答速度が新材料では実現されており、マイクロマシン駆動など応用面で画期的な新局面をもたらす成果となった。同時に、時間分解電子線回折装置の有用性を広く訴えるものとして、社会的にも注目される結果となった。

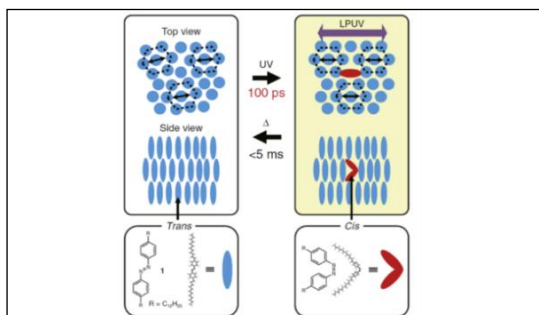


図2：サブピコ秒電子線回折装置を用いて明らかとなった、分子間共同相互作用を活かした液晶相ドメイン光制御の概念図。液晶分子には光異性化反応中心が埋め込まれている(青の分子)。その一部が光異性化すると(赤の分子)周り異性化していない分子が引きずられて、超高速で液晶相ドメインの形状変化、整列変化というマクロスコピックな変化が誘起される(論文3)。

## 5. 今後の計画

(1) 電荷-格子(軌道)-スピン強結合型無機・有機誘電体、磁性体を用いて、量子光誘起相

転移の動的構造変化探求に適した物質開発を引き続き行う。特に近年発見された電荷秩序型誘電・磁性体を中心に、THz電場による誘電性・磁性の超高速制御に挑戦する。

(2) 30fsパルス電子線回折測定装置にスピン偏極線源を導入する。又、RF加速器によるパルス圧縮による30fs超短パルス電子線回折装置の運用を本格化するために、THz光源を活用した新型パルス幅測定法を導入する。

(3) 知見を積み上げてきた多自由度・多電子系の実時間ダイナミクスの計算を基盤として、実験による観測量を計算し、実験データの定量的な解釈を与える。具体的には石原は既に時間分解感受率の理論を構築しており(論文4)、先行研究の時間依存分光法などと合わせ、非平衡Green関数を用いた計算を行い、実験との対応をより深化させる。

## 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- “Ultrafast Control of Ferroelectricity with Dynamical Repositioning of Protons in a Supramolecular Cocrystal Studied by Femtosecond Nonlinear Spectroscopy”, T.Umanodan, K.Kaneshima, K.Takeuchi, N.Ishii, J.Itatani, H.Hirori, Y.Sanari, K.Tanaka, Y.Kanemitsu, T.Ishikawa, S.Koshihara, S.Horiuchi, and Y.Okimoto, *Journal of the Physical Society of Japan* 88 (2019) 13705
- “Enhanced Negative Thermal Expansion Induced by Simultaneous Charge Transfer and Polar-Nonpolar Transitions”, T.Nishikubo, Y.Sakai, K.Oka, T.Watanuki, A.Machida, M.Mizumaki, K.Maebayashi, T.Imai, T.Ogata, K.Yokoyama, Y.Okimoto, S.Koshihara, H.Hojo, T.Mizokawa, and M.Azuma, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 49, 19397-19403
- “Ultrafast isomerization-induced cooperative motions to higher molecular orientation in smectic liquid-crystalline azobenzene molecules”, M.Hada, D.Yamaguchi, T.Ishikawa, T.Sawa, K.Tsuruta, K.Ishikawa, S.Koshihara, Y.Hayashi, T.Kato, *Nature Communications* 10, 4159 (2019).
- “Nonequilibrium susceptibility in photoinduced Floquet states”, A.Ono, and S.Ishihara, *Phys. Rev. B*, 100, 75127-1-15 (2019).

他23編

受賞

腰原 伸也 第39回島津賞(2020年2月)

## 7. ホームページ等

<http://www.pipt.sci.titech.ac.jp/>