

腰原 伸也

東京工業大学大学院理工学研究科・教授

光技術が先導する臨界的非平衡物質科学

## §1. 研究実施体制

### (1) 東工大 腰原グループ

- ① 研究代表者: 腰原 伸也 (東京工業大学 理工学研究科 教授)
- ② 研究項目: 時間分解光電子顕微鏡並びにその光源開発と物質開拓
  - ・光誘起ドメイン動的観測のための時間分解光電子顕微鏡 (PEEM) とそのための fs 秒レーザー光源開発
  - ・新しい電子-格子強結合物質の開発と新物性機能の開拓

### (2) 東北大 石原グループ

- ① 主たる共同研究者: 石原 純夫 (東北大学・理学研究科・准教授)
- ② 研究項目: 非平衡共同現象における動的構造解析の理論構築
  - ・共鳴 X 線散乱などを用いた電子-スピン-構造結合系のドメイン観測や、揺らぎ観測に関するデータ解析と新しい観測技法の提案・評価

### (3) 分子研 米満グループ

- ① 主たる共同研究者: 米満 賢治 (分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・准教授)
- ② 研究項目: 動的相転移過程の解析と理論構築
  - ・光誘起相の超高速ダイナミクス解析、特に量子的な電子・構造揺らぎ観測に関するプログラムの開発と評価

### (4) LBNL Schoenlein グループ

- ① 主たる共同研究者: R. Schoenlein (ローレンス・バークレー国立研究所)
- ② 研究項目: fsX 線光源を用いた非平衡協働現象の観測
  - ・レーザースライシング技術を用いて放射光から発生させた fs 秒 X 線を用いた電子-格子強結合系の光応答の観測

## § 2. 研究実施内容

(文中の引用番号等は(3-1)に対応する)

本研究では、5年5ヶ月の期間内に以下の4点を重点的に推進する。このために各々の項目の全体スケジュールに沿って本年度は以下の計画を実施した。計画は順調に進行中である。

- A) **新光源開発と時間分解光電子顕微鏡への利用**: 昨年度10月に納入された時間分解型光電子顕微鏡に適したコンパクトなフェムト秒広波長域広繰り返し・広周波数可変光源と、2月に納入された時間分解光電子顕微鏡の本格的な立ち上げを、福本 (PD) や学生 RAらとともに恩田の協力のもと、集中的に実施した。まず本年度は装置動作検証実験をかねて半導体 Si 単結晶表面での 2 光子光電子放出効果の動的検出を試みた。特にこの実験は時間・空間軸上での励起レーザーと光電子効果検索光との重なり調整、さらにはパルスレーザー-PEEM 装置時間分解能を確認するうえでも重要な検証実験と位置づけられる。一般に半導体のような絶縁性の高い物質では、チャージアップ効果のため PEEM 観測は困難であるが、今回は、繰り返し周波数可変(1kHz-1MHz)光源の構築によってこの問題を解決し、Si 表面に注入された光キャリアの動きを、500fs の時間分解能と 200nm の空間分解能を持って観測することに成功した。現在レーザーパルスのチャージ量の詳細な調整でさらなる高分解能化にまい進中である。またこの準備検証実験の結果を受けて、観測対象を強相関係の絶縁体-金属転移へ拡張中である。
- B) **新物質・構造物性開拓**: 時間分解光電子顕微鏡や動的 X 線観測技法を組み合わせ、物質開発指針の実証研究を行うために、そのデモンストレーション候補となる物質の探索を引き続き実施した[B-1~5]。沖本、恩田らはコバルト酸化物において、室温以上でも巨大かつ超高速の反射率変化を伴う新たな光誘起相転移系を発見し、理論家と協力してその起源が高スピン磁気ポーラロンの高密度化による絶縁体-金属転移にあることを明らかにした [B-1,2,C-1]。深谷、恩田、沖本、石川らは梯子型銅酸化物  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における光誘起現象の探索をテーマに結晶作成と並行して光学測定を開始し、 $x=10$  の試料において光照射でキャリア密度が減少するという一般的な半導体や強相関物質では見られない、新奇な光応答を発見した。さらに自作光源の 10 fs パルスを用いてその初期ダイナミクスを観測し、梯子格子内で生じる光誘起キャリア密度変化は一次元鎖の副格子と強く相関していることを明らかにした。これにより低次元系における副格子層間の電子相関に着目するという、新奇な光誘起現象発現のための物質設計指針に対して新たな知見が得られた。以上の成果は論文として投稿中である。現在新たな光誘起現象の探索を行うべく母物質の  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $x=0$ )の試料にも着目した研究を進めている。またこれらの対象物質について時間分解光電子顕微鏡に適用し光誘起ドメインの動的観測も準備を進めている。
- C) **理論**: 石原 G は共鳴 X 線散乱などを用いた電子ドメイン観測や、揺らぎ観測に関するデータの解析、ならびに理論予測の上で必要となる数値計算コードの開発を行った [C-1~7]。

特にスピンと電荷が強く相関した電子系の光誘起現象のダイナミクスの解析の結果、1) 低スピン・高スピンなどのスピン状態自由度を有する強相関系における光による準安定状態の解析と実時間ダイナミクス[C-1]、2) 伝導電子が局在スピンと強磁性的に結合する二重交換相互作用モデルにおける特異な光強度依存性の2つを見出した[C-7]。腰原 G による実験データと比較することで、コバルト酸化物におけるポンプ・プローブ分光のピーク構造が、ホールと高スピンの束縛状態(高スピンポーラロン)に起因することを明らかにした。また理論計算から、平衡状態では実現しない“隠れた状態”が強光励起条件で達成され可能性を指摘した。この特異な状態は時間分解光電子分光法や光吸収分光を用いることで検証が可能であることを理論的に明らかにした。米満 G は強く二量化した集積型金属錯体の電荷分離相における分子内軌道と結合した振動状態の解析を開始した[C-8~12]。光誘起相転移は本質的に非平衡環境で進む。平衡状態における分子振動の周波数と非平衡状態における観測結果を解析すれば、光照射により吸収されたエネルギーの伝達経路について知見を得られる。本年は、腰原 G で実験が石川らによって進行中の  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  を対象とした。分子内の軌道自由度と分子間の電荷移動自由度と、それぞれと結合する分子振動と格子振動を取り入れた遍歴電子モデルによって、電荷秩序および分子振動と格子振動の周波数を再現できた。現在理論的に予測される相転移ダイナミクスに伴う分子振動の動的変化と、実験結果の比較を行っている。

- D) **フェムト秒動的 X 線測定技法**: 今年度は、フェムト秒動的 X 線観測に適した物質探索を目指した有機光機能結晶の ps 動的構造解析がかなり急激に進展した[D-1~5]。特に光エネルギーを化学エネルギーに変換する動的過程の解析、並びに機能タンパク分子の機能状態での構造解析は、複雑分子系の多電子協働効果という視点のみならず、現在の日本のエネルギー事情などの応用面からも多くの要望が共同研究者から寄せられ、集中的な研究を実施した。これにより星野らによって、有機 DA 系における光触媒機能(人工光合成にも対応)に伴う動的構造変化が初めて明らかとなった[D-2]。また X 線溶液散乱の動的観測から、室温、水中のヘモグロビン分子が、ガス分子の出し入れの際に、そのユニット間でねじれ運動を起こす様子も初めて明らかとなった[D-3]。さらに、スパコンを利用する分子ダイナミクス計算グループと共同で、これらアミノ酸ポリマー(タンパク分子)がガス分子と構成分子との相互作用、さらには構成分子間のそれを利用して、いかに一連の巨視的構造変化とその機能利用を果たしているのかを解析する試みにも着手した[D-4,5]。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

**B-1:** Y. Okimoto, M. Kurashima, K. Seko, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, T. Kyomen, and M. Itoh, “Acceleration of domain wall movement by photoirradiation in perovskite-type cobaltite”, *PHYSICAL REVIEW B* 83, 161101(R) (2011) (DOI: 10.1103/PhysRevB.83.161101)

**B-2:** Y. Okimoto, T. Miyata, M. S. Endo, M. Kurashima, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, M. Lorenc, E. Collet, H. Cailleau, and T. Arima, “Ultrafast spectral weight transfer in  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (R=Sm, Gd, and Tb): Role of electronic correlation in a photoinduced phase transition”, *Phys. Rev. B* 84, 121102(R) (2011) (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.121102)

**B-3:** Naoto Fukazawa, Minoru Shimizu, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takaaki Hiramatsu, Yoshiaki Nakano, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Ken Onda, “Charge and Structural Dynamics in Photoinduced Phase Transition of  $(\text{EDOTTF})_2\text{PF}_6$  Examined by Picosecond Time-Resolved Vibrational Spectroscopy”, *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* 116, 5892 (2012) (DOI: 10.1021/jp210708q)

**B-4:** Yoshitaka Matsubara, Yoichi Okimoto, Tatsushi Yoshida, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, and Ken Onda, “Photoinduced Neutral-to-Ionic Phase Transition in Tetrathiafulvalene-pchloranil Studied by Time-Resolved Vibrational Spectroscopy”, *Journal of the Physical Society of Japan.* 80 (2011) 124711 (DOI: 10.1143/JPSJ.80.124711)

**B-5:** Desheng Fu, Makoto Endo, Hiroki Taniguchi, Tomoyasu Taniyama, Mitsuru Itoh and Shin-ya Koshihara, “Ferroelectricity of Lidoped silver niobate  $(\text{Ag,Li})\text{NbO}_3$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 075901 (DOI: 10.1088/0953-8984/23/7/075901)

**C-1:** Y. Kanamori, H. Matsueda and S. Ishihara, “Photoinduced Change in the Spin State of Itinerant Correlated Electron Systems”, *Phys. Rev. Lett.* 107, 167403-1-5, 2011, DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.167403

**C-2:** J. Nasu and S. Ishihara, "Ring-Exchange Interaction in Doubly Degenerate Orbital System", *J. Phys. Soc. Jpn.* 80, 033704-1-4, 2011,

DOI: 10.1143/JPSJ.80.033704

**C-3:** K. Ishii, S. Ishihara, Y. Murakami, K. Ikeuchi, K. Kuzushita, T. Inami, K. Ohwada, M. Yoshida, I. Jarrige, N. Tatami, S. Niioka, D. Bizen, Y. Ando, J. Mizuki, S. Maekawa and Y. Endoh "Polarization-analyzed resonant inelastic x-ray scattering of the orbital excitations in  $\text{KCuF}_3$ ", *Phys. Rev. B* 83, 241101-1-4, 2011,

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.241101

**C-4:** J. Nasu and S. Ishihara "Orbital Compass Model as an Itinerant Electron System" *Europhys. Lett.* 97, 27002-1-6, 2012, DOI: 10.1209/0295-5075/97/27002

**C-5:** J. Nasu and S. Ishihara, "Orbital Compass Model in a Checkerboard Lattice", *J. Phys.: Conf. Ser.* 320, 012062-1-6, 2011, DOI:10.1088/1742-6596/320/1/012062

**C-6:** M. Naka and S. Ishihara, "Charge dynamics of electronic ferroelectricity in geometrically frustrated lattice", *J. Phys.: Conf. Ser.* 320, 012083-1-6, 2011,

DOI:10.1088/1742-6596/320/1/012083

**C-7:** Jun Ohara, Yu Kanamori and Sumio Ishihara, "Novel Excitation-Density Dependence in Strongly Spin-Charge Coupled System", *ACTA PHYSICA POLONICA* (in press)

**C-8:** K. Yonemitsu, Y. Tanaka, S. Miyashita and N. Maeshima, "Photoinduced Insulator-to-Metal Transition Dynamics in Models for Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors," *Phys. Status Solidi (b)* 248, 486-490 (2011)

(DOI: 10.1002/pssb.201000567).

**C-9:** Y. Tanaka and K. Yonemitsu, "Crossover from Bias-Induced to Field-Induced Breakdown in One-Dimensional Band and Mott Insulators Attached to Electrodes," *Phys. Rev. B* 83, 085113 (11 pages) (2011)

(DOI: 10.1103/PhysRevB.83.085113).

**C-10:** K. Yonemitsu, "Effects of Lattice and Molecular Phonons on Photoinduced Neutral-to-Ionic Transition Dynamics in Tetrathiafulvalene-p-Chloranil," *J. Phys.*

Soc. Jpn. 80, 084707 (7 pages) (2011) (DOI: 10.1143/JPSJ.80.084707).

**C-11:** Yonemitsu, S. Miyashita and N. Maeshima, “Photoexcitation-Energy-Dependent Transition Pathways from a Dimer Mott Insulator to a Metal,” J. Phys. Soc. Jpn. 80, 084710 (5 pages) (2011) (DOI: 10.1143/JPSJ.80.084710).

**C-12:** Y. Tanaka and K. Yonemitsu, “Nonlinear Conduction by Melting of Stripe-Type Charge Order in Organic Conductors with Triangular Lattices,” J. Phys. Soc. Jpn. 80, 103702 (4 pages) (2011) (DOI: 10.1143/JPSJ.80.103702).

**D-1:** L. Guérin, E. Collet, J. Hébert, M. Buron-Le Cointe, S. Adachi, S. Koshihara and H. Cailleau, “Evidence of onedimensional precursors in the photoinduced transformation in TTF-CA”, Acta Cryst. (2011). A67, C522 2011

**D-2:** Manabu Hoshino, Hidehiro Uekusa, Ayana Tomita, Shin-ya Koshihara, Tokushi Sato, Shunsuke Nozawa, Shin-ichi Adachi, Kei Ohkubo, Hiroaki Kotani, and Shunichi Fukuzumi, “Determination of the Structural Features of a Long-Lived Electron-Transfer State of 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion”, J. Am. Chem. Soc. Volume 134, pp 4569-4572 (2012) (DOI: 10.1021/ja300602h)

**D-3:** Kyung Hwan Kim, Srinivasan Muniyappan, Key Young Oang, Jong Goo Kim, Shunsuke Nozawa, Tokushi Sato, Shin-ya Koshihara, Robert Henning, Irina Kosheleva, Hosung Ki, Youngmin Kim, Tae Wu Kim, Jeongho Kim, Shin-ichi Adachi, Hyotcherl Ihee, “Direct observation of cooperative protein structural dynamics of homodimeric hemoglobin from 100 picoseconds to 10 milliseconds with pump-probe X-ray solution scattering”, J. Am. Chem. Soc. 2012 in press.

**D-4:** Takayuki Tsuduki, Ayana Tomita, Shin-ya Koshihara, Shin-ichi Adachi, “Ligand migration in myoglobin: A combined study of computer simulation and X-ray crystallography”, Journal of Chemical Physics (2012) in press

**D-5:** Takayuki Tsuduki, Ayana Tomita, Shin-ya Koshihara, Shin-ichi Adachi, Takahisa Yamato, “Ligand-Protein Interaction Studied by Computer Simulation and Time-Resolved X-Ray Crystallography”, Biophysical Journal 102(3) (2012) in press.

**(3-2) 知財出願**

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0件)