「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」
平成21年度採択研究代表者

H24 年度
実績報告

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研究分担グループ長: 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研究分担グループ長: 石原　純夫(東北大学・理学研究科・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)中央大学　米満グループ
① 研究分担グループ長: 米満　賢治 （中央大学・理工学部・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の解析、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 研究分担グループ長: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

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**：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・広周波数可変光源を利用し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、集中的に実施中である。時間分解測定に先立ち, 励起光と検出光の時間的・空間的重なりを Si 結晶表面での 2 色 2 光子光電子放出(2PP)過程及び光誘起された実キャリアダイナミクス観測によって確認した。このような測定自体が、従来の装置では帯電のためほとんど不可能であり、新光源の登場によってはじめて可能となったことを付記する。本装置では主に光誘起相転移ダイナミクスに伴うドメイン形態の変化に着目して装置を立ち上げた。ところが、本装置作製を昨年度学会で発表すると、Si や GaAs、磁性半導体のナノ構造作製をテーマとするグループから、ナノ構造体におけるキャリヤダイナミクス測定が強く要望された。これは各種光電変換デバイス、メモリー・スイッチングデバイスなどにおいて、その量子閉じ込め構造とキャリヤダイナミクスの関連解明が、応用上の要請と関連して喫緊の課題となっているためである。そこで、まず代表的な Si、GaAs ナノ構造を中心に外部グループとの共同研究を開始した。この成果は現在論文を準備中である。

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て、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-1～11]。深谷、恩田、沖本、石川らは梯子型銅酸化物 $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$(x=0,10)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。また理論的解析も進行中である。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 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ (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**：米満 G は、強く二量化した集積型金属錯体であり、腰原 G で実験が石川らによって進行中の $Et_2Me_2Sb[Pd(dmit)_2]_2$ 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行った。本年度は分子内のフラグメント軌道間のトランスファー積分を慎重に検討し、これまでのモデル・パラメタを取り直した。さらに光励起についてもより広範囲のパラメタで計算を行った[C-1～7]。電子相によって異なる分子振動の振動数を説明するには、分

子内の軌道自由度に由来した電子励起による分子振動のソフト化を考える必要があった。二量体内の様々な分子振動がそれぞれ異なる電子励起と結合することが示された。光励起後、分子振動の振動数の時間変化に非断熱的挙動が見られ、過渡状態の波動関数を用いて、その起源を解析している。パルス幅をある値より短くすると、新しい光誘起相の可能性が予備的に得られ、その条件を吟味している。

石原 G ではこれまでに引き続き、スピンや電気分極を有する強相関系の光応答、光照射効果について理論解析を行った[C-8～14]。まず昨年に続いて、スピンと電荷が強く結合した系における光照射効果において、基底状態では実現しない反強磁性電荷無秩序相が強励起により生じる現象を解析し、スピン電荷構造を、相関関数や励起スペクトルを詳細に調べることでその特徴と微視的起源を明らかにした[C-14]。また梯子型強相関電子模型において、金属状態にポンプ光を照射することで系の低エネルギー領域の伝導性が減少することを理論解析により見出した。これは従来からよく知られているモット絶縁体に光照射することで金属状態が生じることと対照的である。この新奇な現象の、光強度依存性や梯子格子の効果を詳細に調べ、理論解析結果が腰原 G の梯子型銅酸化物の実験結果を定性的に説明することを明らかにした。また反強磁性秩序のあるモット絶縁体において、光ドープされたキャリアがスピンの揺らぎの衣をまとった準粒子となる様子について、実時間グリーン関数の方法を用いて定式化し、光学電気伝導度スペクトルにおける特徴的なピークの時間変化を見出した。

D) **フェムト秒動的 X 線測定技法**:今年度は、昨年度進展した有機光機能分子結晶に続いて、より実用上も重要な溶液中にある有機分子の ps 動的構造解析技術がかなり急激に進展した[D-1~4]。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。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-3]。加えて、今年度はカナダ・トロント大、ドイツ・マックスプランク研のミラー教授のグループと共同で、有機電荷移動錯体の光-電荷エネルギー変換過程での超高速構造変化を、80fs のパルス幅のパルス電子線発生装置を用いて世界で初めて捉えることに成功した[D-5]。X 線を用いた観測技術では、散乱断面積の問題から有機結晶表面の極薄い領域(100nm 程度)での構造変化の観測は困難である。この問題を、帯電ダメージ防止策を有機結晶に慎重に施せば、散乱断面積の大きな電子線を用いた fs 構造ダイナミクスの直接観測によって解決可能であることを初めて明示した結果である。この点でまさに電子線技術は X 線技術と動的構造観測において相補的であることを示しており、今後の分析化学など幅広い分野へ影響を及ぼす研究と考えている。

§3. 成果発表等

（3－1） 原著論文発表

- 論文詳細情報

B-1：K. Seko, Y. Okimoto, M. Kurashima, R. Fukaya, T.Egawa, T. Ishikawa, K. Onda, S.-Y. Koshihara, T.Kyomen and M. Itoh, "Photoinduced Phase Transition in $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ Studied by Sequential Pulse Excitations", Acta Physica Polonica A vol 121 pp.369 (2012)

B-2：Y. Matsubara, T. Yoshida, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S.-Y. Koshihara and K. Onda, "Photoinduced Ionic to Neutral Phase Transition in TTF-CA Studied by Time-Resolved Infrared Vibrational Spectroscopy", Acta Physica Polonica A vol 121 pp. 340 (2012)

B-3:S. Koshihara, K. Onda, Y. Okimoto and T. Ishikawa, "Search for the Photo-Induced Hidden Phase in Inorganic and Organic Systems", Acta Physica Polonica A vol 121 pp.328 (2012)

B-4:T. Ishikawa, T. Tanaka, N. Fukazawa, Y. Matsubara, Y.Okimoto, K. Onda, S. Koshihara, M. Tamura and R.Kato, "Slow Dynamics of the Photoinduced Phase Transition in $Pd(dmit)_2$ Salts (dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)", Acta Physica Polonica A vol 121 pp.316 (2012)

B-5:K. Fukumoto, N. Fukazawa, T. Ishikawa, S. Koshihara, H.M. Yamamoto, R. Kato and K. Onda, "Photo-Induced Structural Changes at a Surface of Organic Single Crystals Observed by Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", Acta Physica Polonica A vol 121 pp. 313 (2012)

B-6:R. Fukaya, M. Kunitomo, Y. Okimoto, T. Ishikawa, K.Onda, S. Koshihara, H. Yui and T. Sasagawa, "Ultrafast Dynamics of Photoinduced Electronic Phase Modulation in Ladder Cuprate of $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$", Acta Physica Polonica A vol 121 pp.310 (2012)

B-7:T. Egawa, Y. Okimoto, R. Fukaya, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, A. Isayama and T. Sasagawa, "Femtosecond Reflection Spectroscopy in $La_{1.5}Sr_{0.5}CoO_4$", Acta Physica Polonica A vol 121 pp. 307 (2012)

B-8:H. Cailleau, T. Luty, S. Koshihara, M. Servol, M.Lorenc, M. Buron-Le Cointe and E. Collet, "PIPT from the Beginning to Future" Acta Physica Polonica A vol 121 pp.297 (2012)

B-9:T. Shirahata, K. Shiratori, S. Kumeta, T. Kawamoto, T.Ishikawa, "Structural Transitions from Triangular to Square Molecular Arrangements in the Quasi-

One-Dimensional Molecular Conductors (DMEDO-TTF)$_2$XF$_6$ (X= P, As, and Sb).", J. Am. Chem. Soc. 134, 13330–40 (2012) (DOI:10.1021/ ja303435n)

B-10:T. Ishikawa, M. Kitayama, A. Chono, K. Onda, Y.Okimoto, S. Koshihara, Y. Nakano, H. Yamochi, T.Morikawa, T. Shirahata, and Y. Misaki, "Probing the metal–insulator phase transition in the (DMEDO-EBDT)$_2$PF$_6$ single crystal by optical measurements", Journal of Physics.Condensed Matter 24, 195501 (2012) (DOI:10.1088/0953-8984/24/19/195501)

B-11:Shunsuke Sato, Yasuo Matubara, Kazuhide Koike, Magnus Falkenström, Tetsuro Katayama, Yukihide Ishibashi, Hiroshi Miyasaka, Seiji Taniguchi, Haik Chosrowjan, Noboru Mataga, Naoto Fukazawa, Shinya Koshihara, Ken Onda and Osamu Ishitani, "Photochemistry of fac-Re(bpy)(CO)$_3$Cl", Chemistry - A European Journal 18, (2012), 15722-15734 (DOI: 10.1002/chem.201202734)

C-1:K. Yonemitsu, "Theory of Photoinduced Phase Transitions in Molecular Conductors: Interplay between Correlated Electrons, Lattice Phonons and Molecular Vibrations," Crystals 2, 56-77 (2012). (DOI:10.3390/cryst2010056)

C-2: H. Uemura, N. Maeshima, K. Yonemitsu and H. Okamoto, "Dimerization- Induced Spin-Charge Coupling in One-Dimensional Mott Insulators Revealed by Femtosecond Reflection Spectroscopy of Rb-tetracyanoquinodimethane Salts," Phys. Rev. B 85, 125112 (7 pages) (2012). (DOI: 10.1103/PhysRevB.85.125112)

C-3: K. Yonemitsu, "Roles of Molecular Vibrations in Photoinduced Insulator-to-Metal and Neutral-to-Ionic Transitions," Phys. Status Solidi B 249, 975-978 (2012). (DOI 10.1002/pssb.201100533)

C-4: K. Nishioka, K. Nasu and K. Yonemitsu, "Two-Pulse Excitation for Efficient Formation of an sp3 Nanodomain with Frozen Shear in a Graphite Crystal," J. Phys.: Condens. Matter 24, 205402 (6 pages) (2012). (DOI:10.1088/0953-8984/24/20/205402)

C-5: K. Yonemitsu, N. Maeshima and Y. Tanaka, "Interplay between Correlated Electrons and Quantum Phonons in Charge-Ordered and Mott-Insulating Organic Compounds," Acta Physica Polonica A 121, 372-374 (2012).

C-6: Y. Tanaka and K. Yonemitsu, "Theory of Nonlinear Conduction for Charge-Ordered States in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors," Phys. Status Solidi C 9, 1186-1188 (2012). (DOI 10.1002/pssc.201100642)

C-7: K. Nishioka and K. Yonemitsu, "Theory of Photoinduced Melting of Charge Order in Et2Me2Sb[Pd(dmit)2]2," Phys. Status Solidi C 9, 1213-1215 (2012). (DOI 10.1002/pssc.201100602)

C-8: A. Sekine, J. Nasu, and S. Ishihara, "Polar Charge Fluctuation and Superconductivity in Organic Conductor ", Phys. Rev. B vol.87, pp.085133 (2013), (DOI:10.1103/PhysRevB.87.085133)

C-9: T. Watanabe, and S. Ishihara, "Band and Mott Insulators and Superconductivity in Honeycomb-Lattice Ionic-Hubbard Model ", J. Phys. Soc. Jpn. vol.82 pp.034704 (2013), (DOI: 10.7566/JPSJ.82.034704)

C-10: M. Naka, and S. Ishihara, "Collective Charge Excitation in a Dimer Mott Insulating System ", J. Phys. Soc. Jpn.vol.82 pp.023701 (2013) (DOI: 10.7566/ JPSJ.82.023701)

C-11: K. Itoh, H. Itoh, M. Naka, S. Saito, I. Hosako, N. Yoneyama, S. Ishihara, T. Sasaki, S. Iwai, "Collective excitation of electric dimer dipole in organic dimer Mott insulator", Phys. Rev. Lett. vol.110, pp.106401 (2013) (DOI:10.1103/Phys-RevLett.110.106401)

C-12: "Photoinduced magnetic bound state in itinerant correlated electron system with spin-state degree of freedom", Yu Kanamori, Jun Ohara and Sumio Ishihara, Phys. Rev. B vol.86, pp.045137 (2012), (DOI:10.1103/PhysRevB.86.045137)

C-13: J. Nasu, S. Todo, and S. Ishihara, "Ordering and excitation in orbital compass model on a checkerboard lattice", Phys. Rev. B vol.85, pp.205141 (2012), (DOI: 10.1103/PhysRevB.85.205141)

C-14: J. Ohara, Y. Kanamori and S.Ishihara "Novel Excitation-Density Dependence in Strongly Spin-Charge Coupled System", ACTA PHYSICA POLONICA A vol.121, pp.355 (2012)

D-1: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 136, 165101 (2012) (DOI: 10.1063/ 1.4704586)

D-2: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. 134, pp7001-7008 (2012) (DOI: 10.1021/ja210856v)（昨年度 in press で掲載分）

D-3: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) pp.735a (2012) (DOI: 10.1016/j.bpj.2011.11.3990)（昨年度 in press で掲載分）

D-4 : Tokushi Sato, Shunsuke Nozawa, Ayana Tomita, Manabu Hoshino, Shin-ya Koshihara, Hiroshi Fujii, and Shin-ichi Adachi, "Coordination and Electronic Structure of Ruthenium(II)-tris-2,2-bipyridine in the Triplet Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited State Observed by Picosecond Time-Resolved Ru K-Edge XAFS", J. Phys. Chem. C, 116 (27), pp 14232–14236, (2012) (DOI: 10.1021/jp3038285)

D-5:Meng Gao, Cheng Lu, Hubert Jean-Ruel, Lai Chung Liu, Alexander Marx, Ken Onda, Shin-ya Koshihara, Yoshiaki Nakano, Xiangfeng Shao, Takaaki Hiramatsu, Gunzi Saito, Hideki Yamochi, Ryan R. Cooney, Gustavo Moriena, Germán Sciaini & R.J. Dwayne Miller, "Ultrabright Electron Source Lights Up Molecular Motions Leading to Charge Delocalization", Nature in press.（DOI: 10.1038/nature12044）