

# 光誘起構造相転移動力学の研究

研究代表者 谷村 克己(大阪大学産業科学研究所教授)

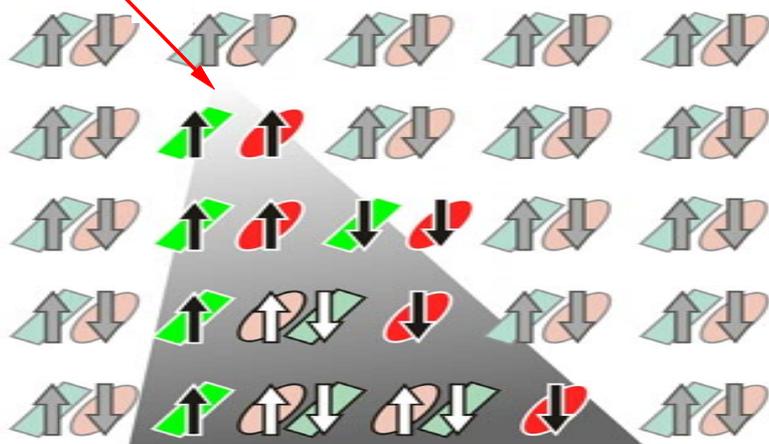
研究分担者 那須奎一郎(KEK・物質構造科学研究所教授)

吉田 博(大阪大学産業科学研究所教授)

金崎 順一(大阪大学産業科学研究所准教授)

石丸 学(大阪大学産業科学研究所准教授)

楊 金 峰(大阪大学産業科学研究所准教授)



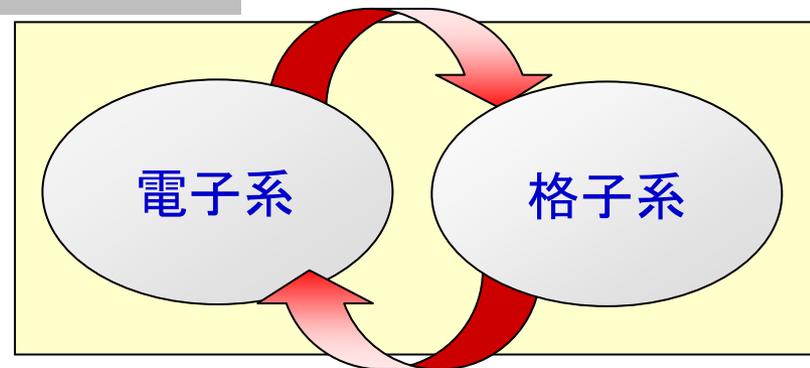
光誘起相転移過程の時間分解直接構造観察

⇒ 相転移機構の微視的・統一的理解を達成

⇒ 凝縮系物理学の新たなパラダイムへ

# 相転移：物質自然界が示す代表的現象

構造相転移：  
物質構造と電子状態が最も激しく変貌  
(物質存在様式の多重安定性を反映)



例：グラファイト→ダイヤモンド相転移



*Graphite*



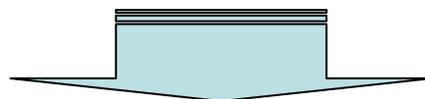
*Diamond*

従来 of 構造相転移研究：

- 1) 熱力学的安定(準安定)相の構造・電子状態の解明
- 2) 準静的転移過程ダイナミクス

熱力学的構造相転移：全ての自由度を無差別に励起

「渾然一体」⇒素過程の分離・抽出・制御が不可能！



電子・格子相互作用の微視的超高速ダイナミクスは未解明！

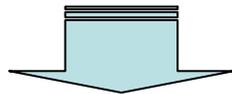
# 光誘起構造相転移

## 外部刺激による非平衡相転移

- ➡ 電子状態を選択的・制御的に変化(励起)
- ➡ 後続する相転移素過程を分解・抽出・追跡！

### その意義

- 1) 巨視的相転移を微視的に解明・制御
  - ➡ 協同的非線形・非平衡超高速動力学
- 2) 熱励起で到達できない隠された未知物質相へ！
  - ➡ 多様性の顕在化、新物質(相)創製

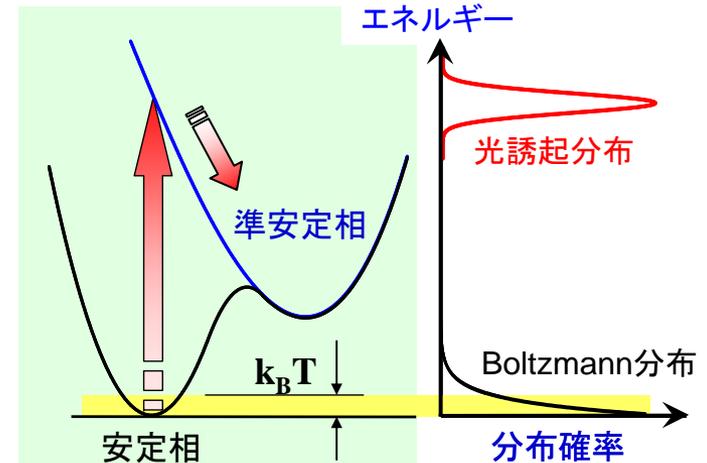
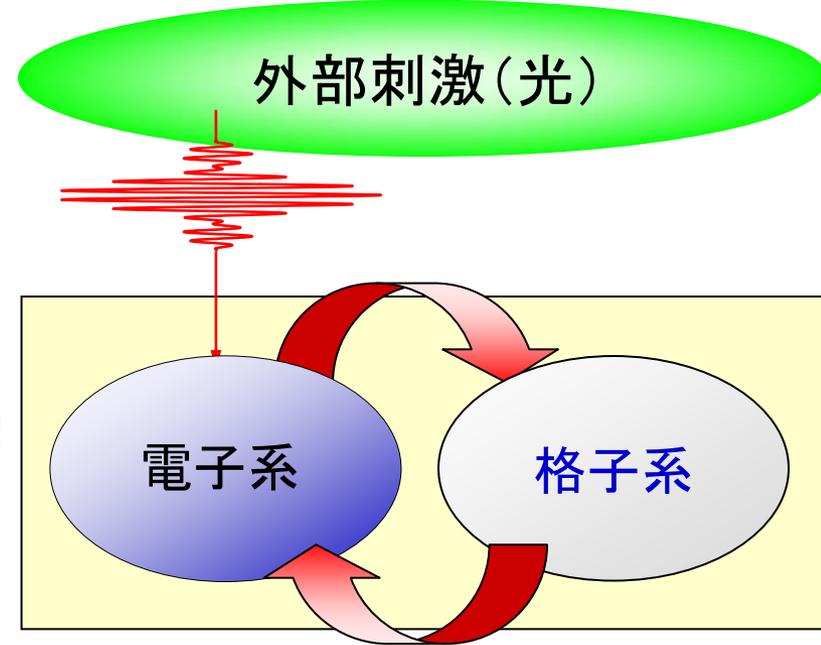


特定領域研究(H11-13)

「光誘起相転移とその動力学」(領域代表 那須)

2001年第一回「光誘起相転移国際会議」(筑波) ➡ 世界的研究領域に発展

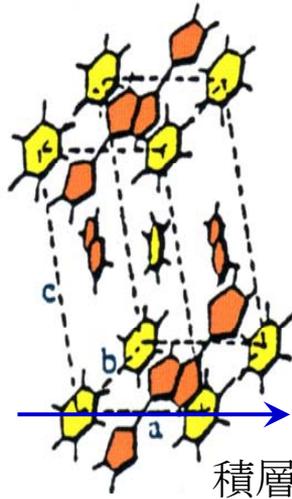
本申請:今までの成果に立脚 ➡ 革新的展開へのブレーク・スルーを！



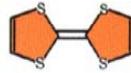
# 光誘起構造相転移: 本研究の主要な対象

代表的凝縮様式の変換を伴う構造相転移: 体系化に必須

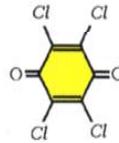
## 1) 分子間電子移動励起による中性・イオン性相転移



tetrathiafulvalene (TTF):D



chloranil (CA):A



電子移動



2量体化変位



イオン性相(I)

中性相(N)

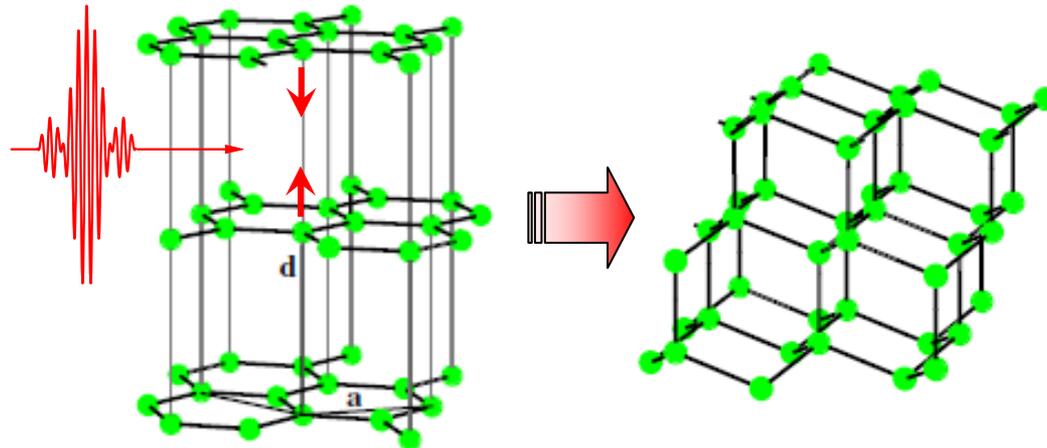
## 2) 可視光層間電荷移動励起によるグラファイト・ダイヤモンド相転移

第一原理計算に基づく理論的予測: 分担者 吉田

走査型トンネル顕微鏡による原子像観察で相転移を確認: 分担者 金崎



Graphite

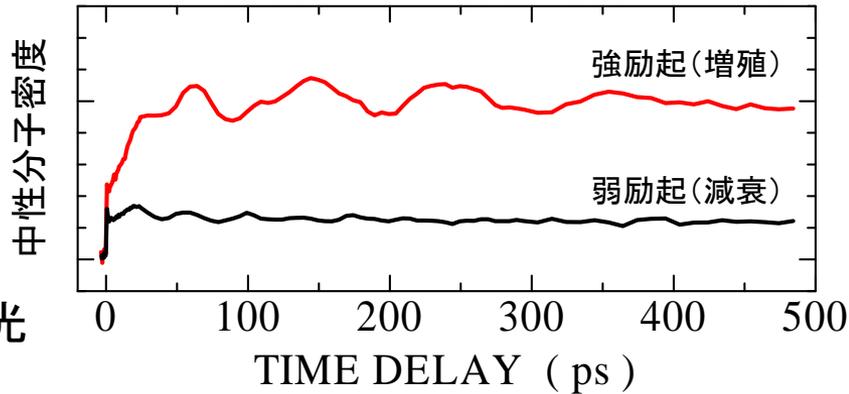


Diamond

# 光誘起構造相転移研究の成果と課題

- 1) 初期条件敏感性の発見: 非線形力学系の特徴 (谷村、那須)
- 2) 相転移発生における励起強度閾値 (臨界性) の存在 (谷村)
- 3) 100フェムト秒 ( $10^{-13}$ 秒) 時間領域の相転移初期過程の解明 (谷村)
- 4) 熱力学的相転移では到達できない新規物質相の発見 (金崎、那須)

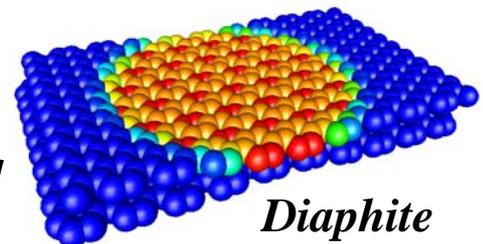
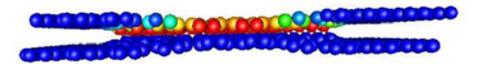
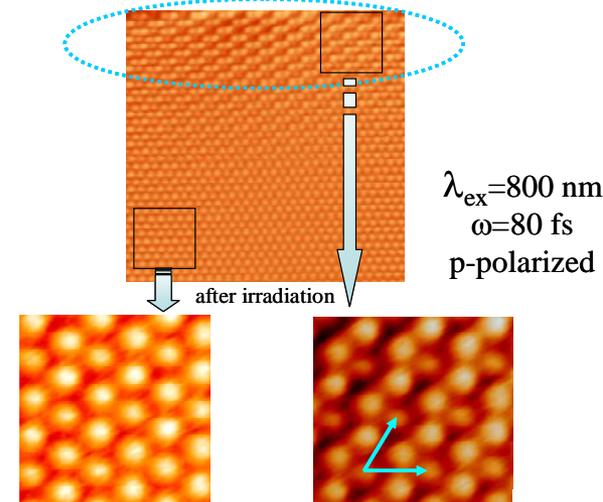
擬一次元電荷移動有機錯体の中性・イオン性相転移  
光プローブによる相転移量の時間発展 (フェムト秒時間分解)



フェムト秒光  
パルス

構造相転移動力学

グラファイト・ダイヤモンド相転移  
STMによる検証



**超短時間域での直接的構造情報が必須!**

# 相転移過程の時間分解直接構造観測：**フェムト秒時間分解電子線回折**

時々刻々進展する構造変化を時間分解直接検出！

時間分解電子線回折法の利点：

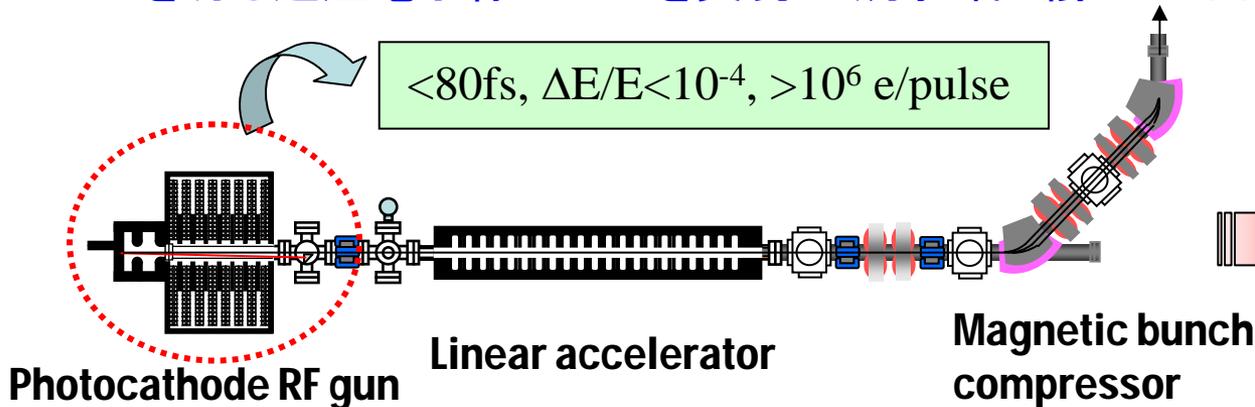
- 1) 100fs以下の時間分解能が実現可能
- 2) X線に比べて1000倍程度大きい弾性散乱断面積  
→ 検出効率の大幅な増加と非弾性照射効果の低減
- 3) 高精度のビームのコリメーション(ナノプローブ化)

**challenges:**

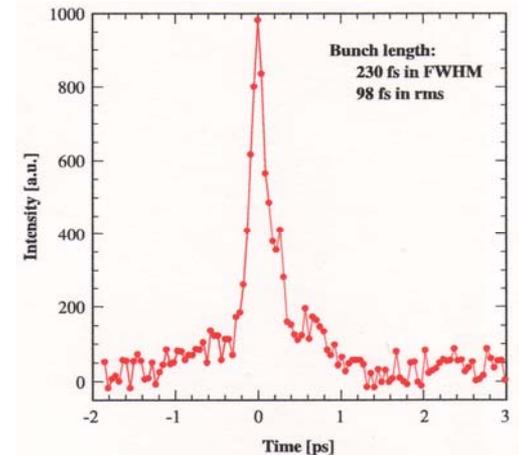
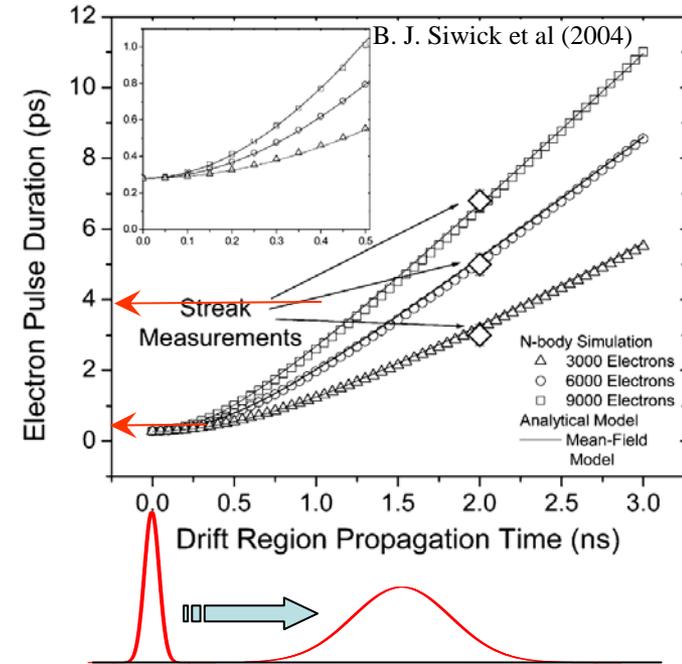
**space-charge induced broadening effects !**

世界最高性能の時間分解電子線回折装置へ！

100fsを切る超短電子線パルスを実現！（分担者 楊: H19西川賞受賞）



産業科学研究所フェムト秒パルス電子線発生装置



# 研究推進体制：先端的実験手法と高度な理論的研究の有機的協力

## 励起状態の超高速緩和過程(谷村)

フェムト秒時間分解非線形分光

フェムト秒時間分解2光子光電子分光

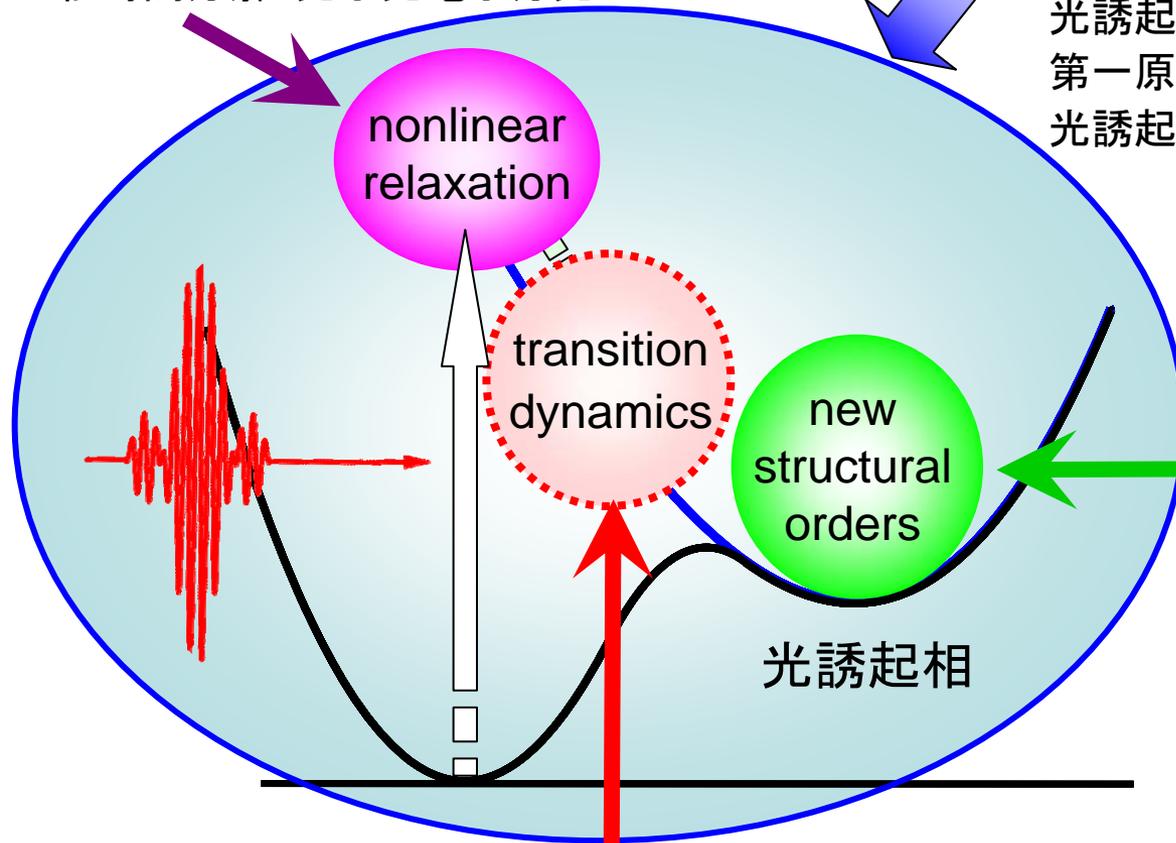
## 光誘起構造相転移

### 動力学の理論(那須、吉田)

光誘起相転移動力学の統一理論形成

第一原理励起状態動力学

光誘起プロセスデザイン



## 光誘起相の原子・電子状態の解明(金崎)

プローブ顕微鏡手法による  
ナノ構造ドメイン解明

## 時間分解電子線回折法による相転移動力学観測(石丸、楊)

世界最高性能(<100 fs)の時間分解電子線回折測定装置の開発

典型例に対する構造相転移過程の実時間追跡

光誘起構造相転移の微視的理解を達成 → 新たなパラダイムへ

新規機能性物質創製  
への指針

相転移ダイナミクス研究  
へのブレーク・スルー

本研究の推進

光誘起構造相転移動力学  
の解明



非平衡相も包含した  
凝縮系科学



超短時間分解電子線回折法の  
バイオ・分子科学・材料科学へ  
の展開

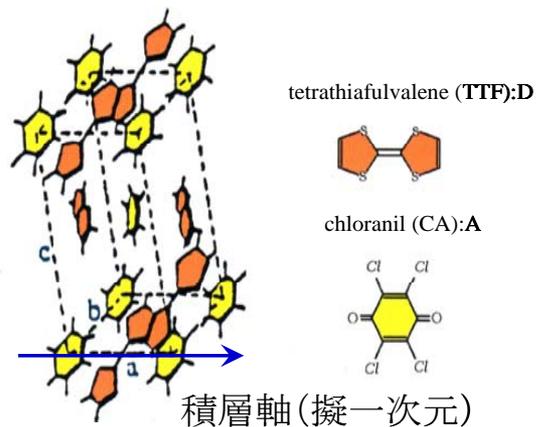
## 参考資料

資料 1-3: 擬一次元電荷移動錯体における光誘起  
中性・イオン性相転移関連

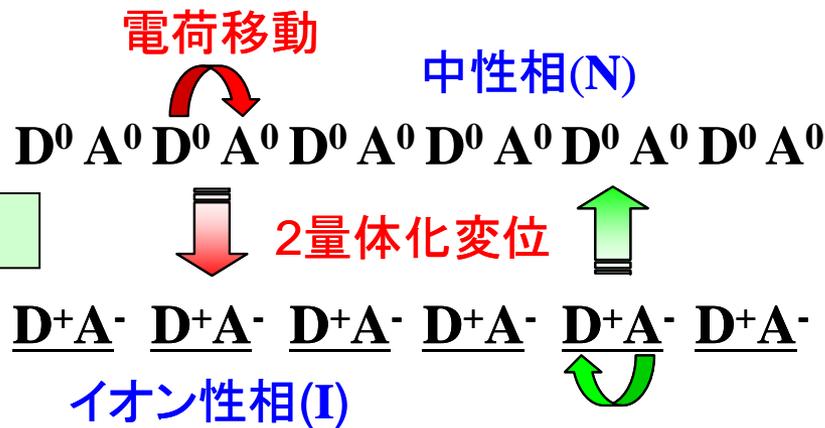
資料 4-7: 光誘起グラファイト・ダイヤモンド相転移関連

資料 8-11: フェムト秒時間分解電子線回折手法関連

# 擬一次元電荷移動有機錯体(TTF-CA)の中性・イオン性相転移 1: 構造相転移の光検出

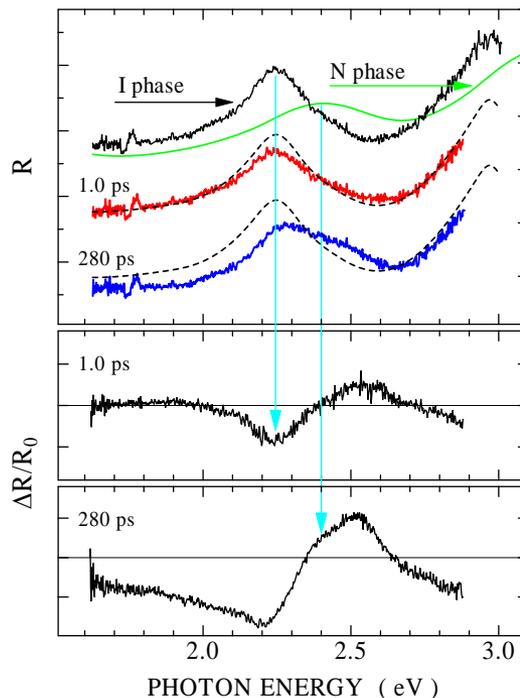
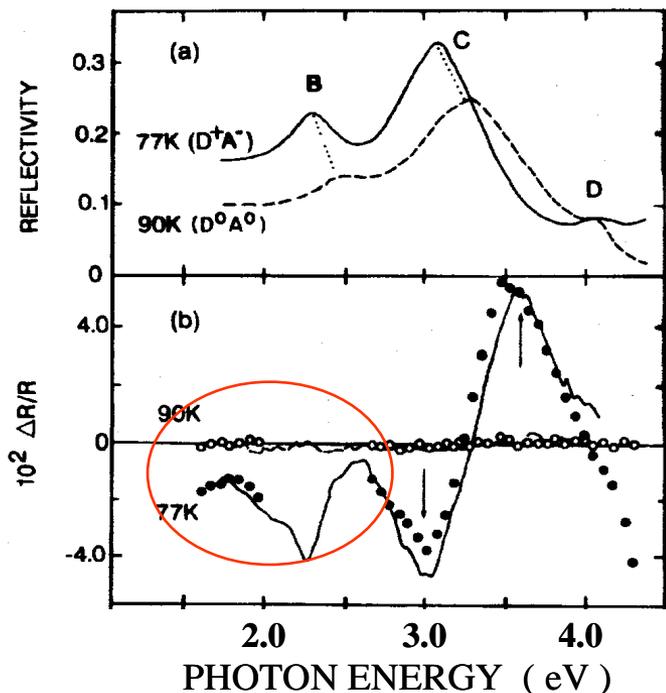


$T_C = 81 \text{ K}$



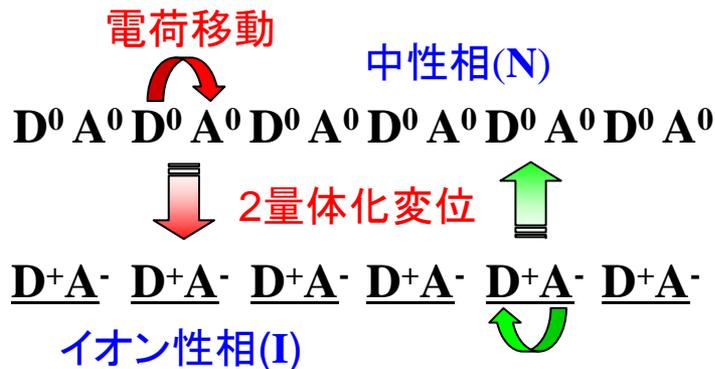
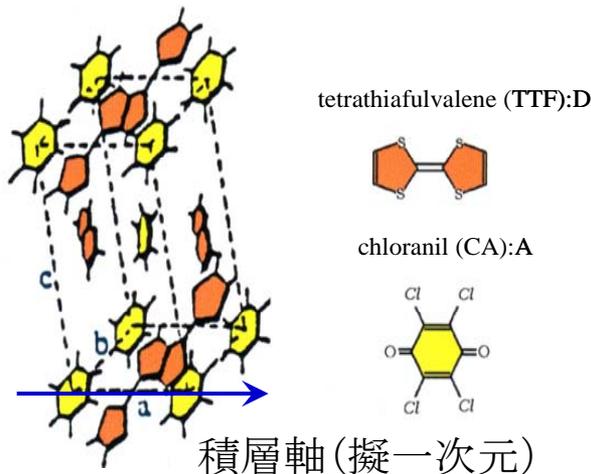
光プローブで相転移を検出可能!

フェムト秒反射分光による観察(6K:I→N)

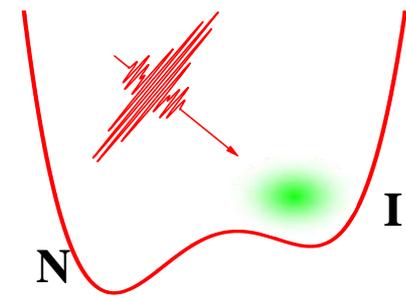


S. Koshihara et al. (Phys. Rev. B 42, 6853 (1990)).

# 擬一次元電荷移動有機錯体の中性・イオン性相転移: 光誘起構造相転移のprototype



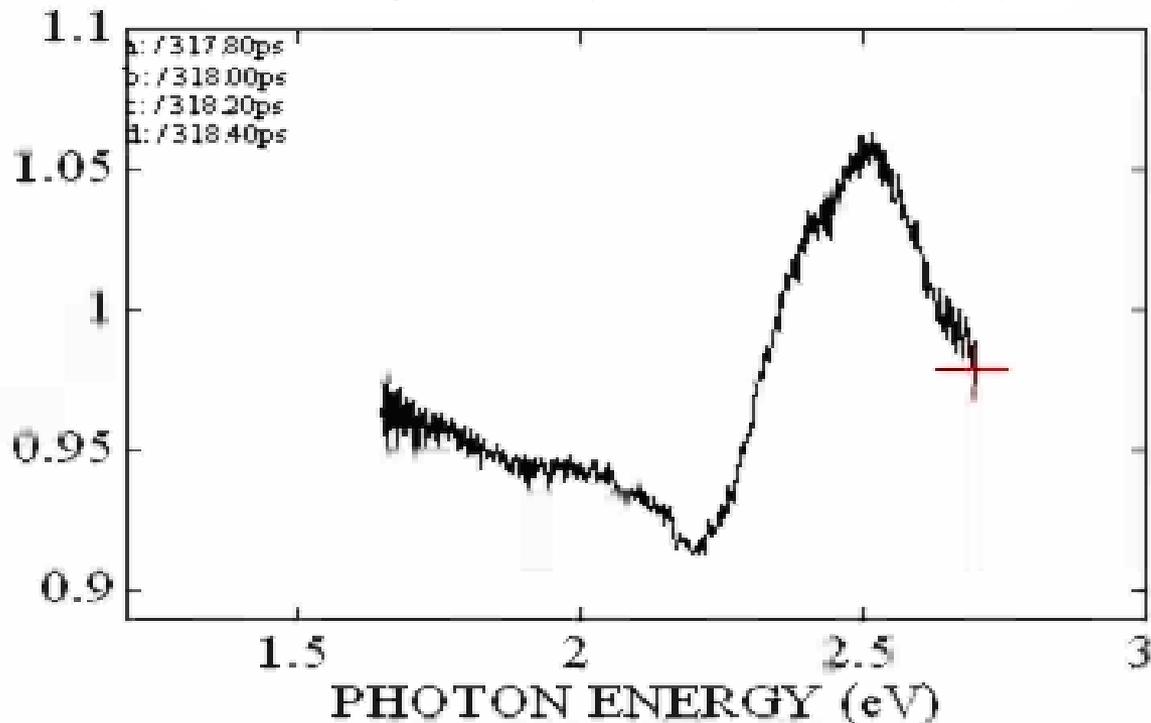
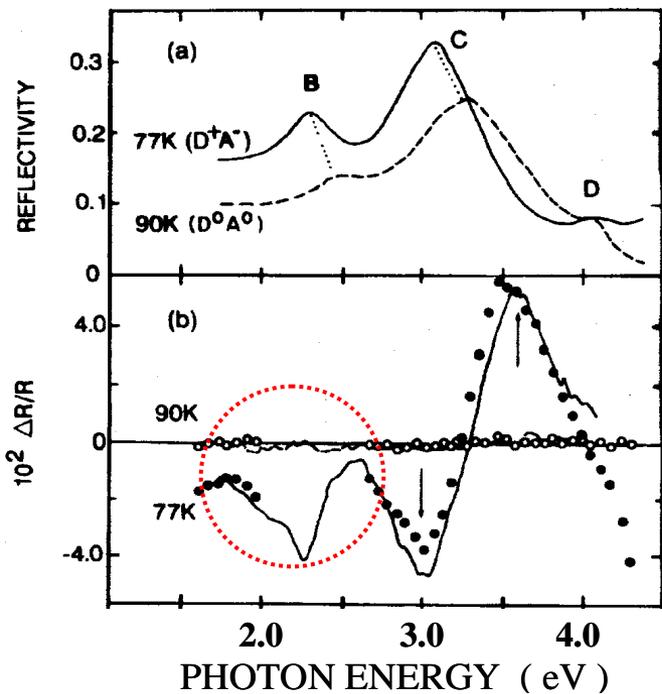
$T_C = 81 \text{ K}$  で一次相転移



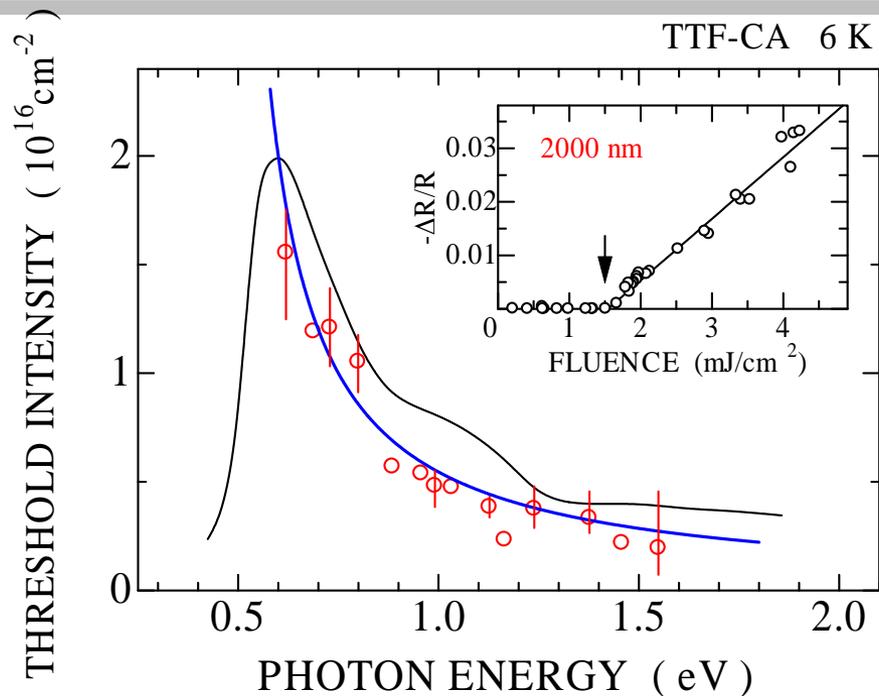
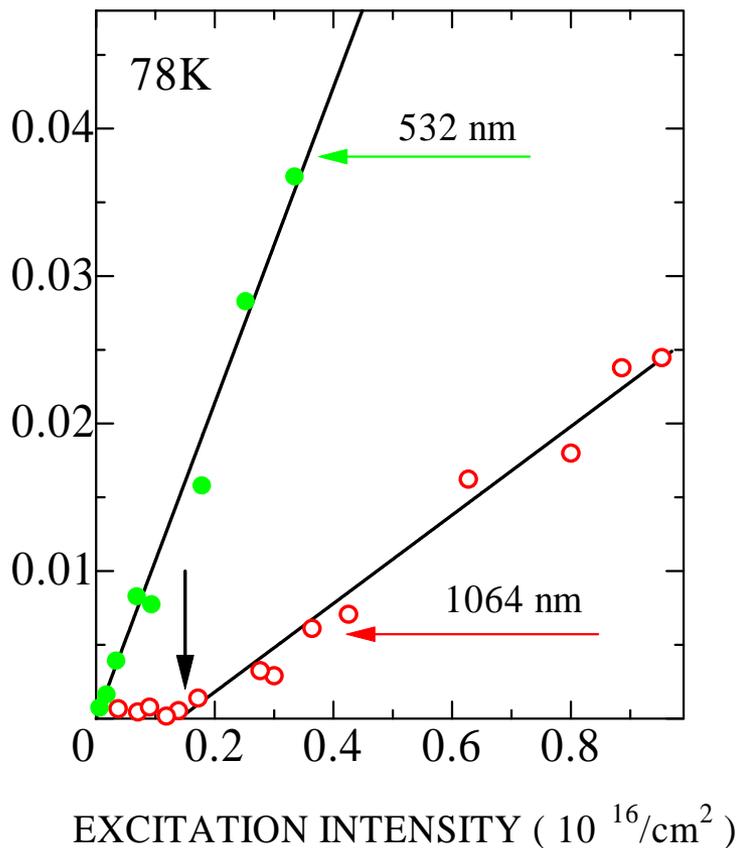
臨界点から遥か遠方で

光プローブで相転移を検出可能!

フェムト秒反射分光による動力学観察



# 擬一次元電荷移動有機錯体(TTF-CA)の中性・イオン性相転移 2: 初期条件敏感性他



K. Tanimura and co-workers

Phys. Rev. B **60**, 6191-6193 (1999)  
 Phase Transitions, **74**, 21-34 (2001)  
 J. lumin. **94-95**, 483-488 (2001)  
 Phys. Rev. B **70**, 144112-1-11 (2004)

25 APRIL 2003 VOL 300 SCIENCE

# REPORTS

## Laser-Induced Ferroelectric Structural Order in an Organic Charge-Transfer Crystal

Eric Collet,<sup>1,2\*</sup> Marie-Hélène Lemée-Cailleau,<sup>1</sup>  
 Marylise Buron-Le Cointe,<sup>1</sup> Hervé Cailleau,<sup>1</sup> Michael Wulff,<sup>3</sup>  
 Tadeusz Luty,<sup>4</sup> Shin-Ya Koshihara,<sup>5</sup> Mathias Meyer,<sup>6</sup>  
 Loïc Toupet,<sup>1</sup> Philippe Rabiller,<sup>1</sup> Simone Techert<sup>3,7</sup>

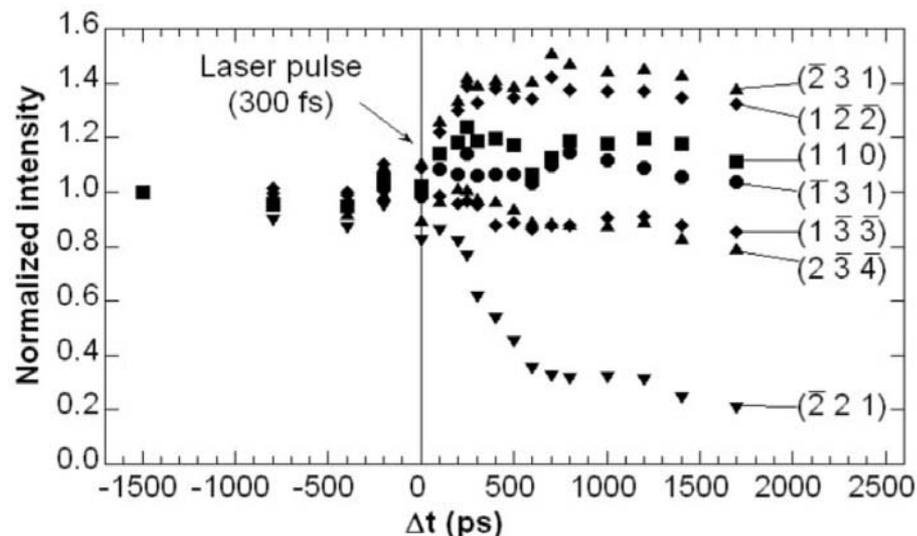


Fig. 2. Relative intensity of some Bragg reflections versus the delay between the laser pump and the x-ray probe. A large structural reorganization, associated with the neutral-to-ionic transformation, follows the laser irradiation. After about 500 ps, the light-driven metastable state is established.

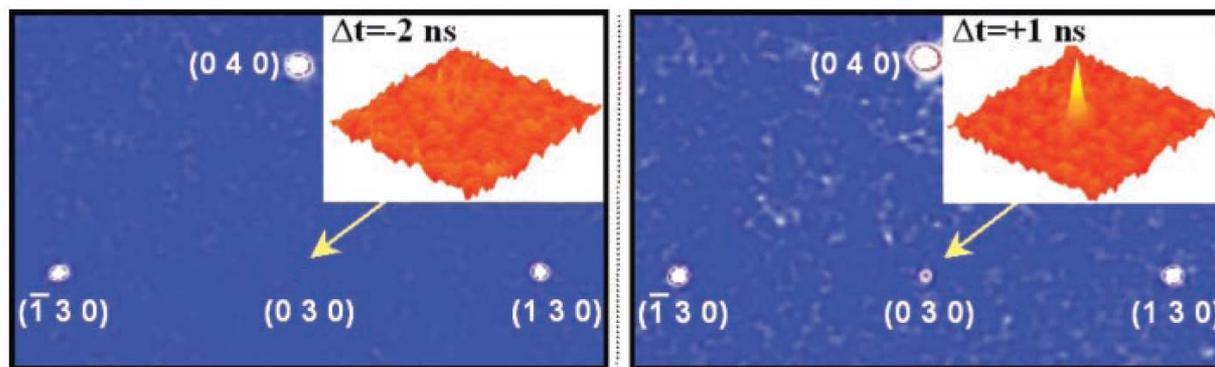
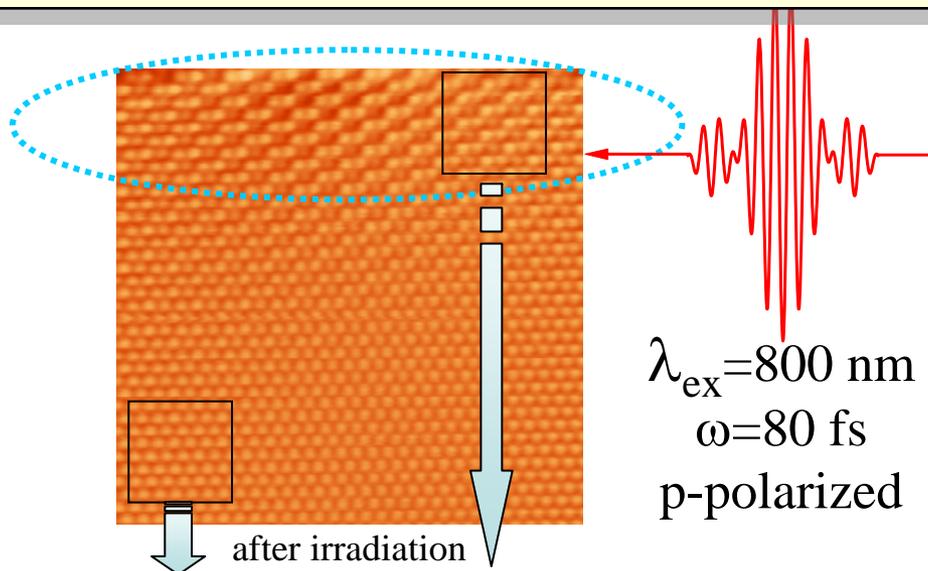


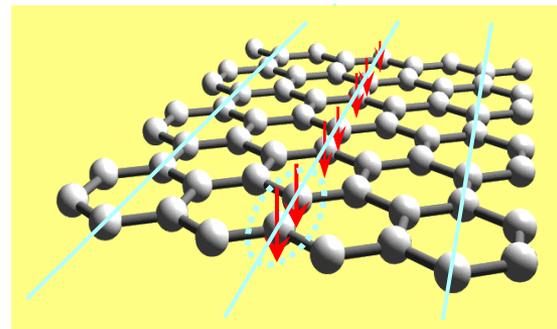
Fig. 3. Reconstructed intensity in the reciprocal ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ) planes before ( $\Delta t = -2$  ns) and after ( $\Delta t = +1$  ns) laser irradiation (largest photon density). The appearance of the (030) reflection, visible directly on the CCD image (inset), signs the ferroelectric nature of the three-dimensional ordered photoinduced state.

# 可視光誘起 Graphite-to-Diamond 相転移 : 1



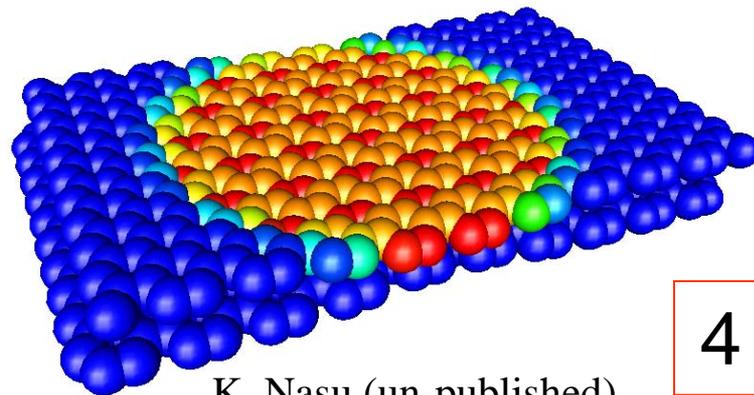
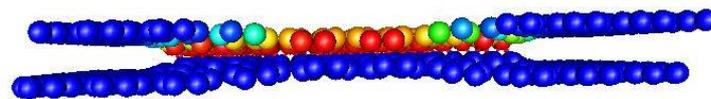
表面20nm領域で大きな構造変化  
 ( $\sim 10^4 \text{ C atoms}$ )  
 光誘起相転移

熱力学相とは異なる新規の光誘起相

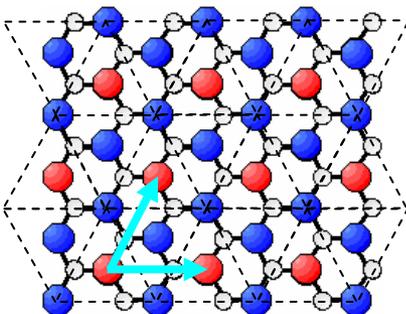
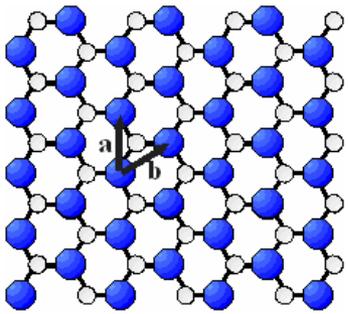
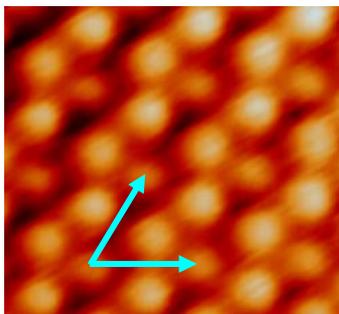
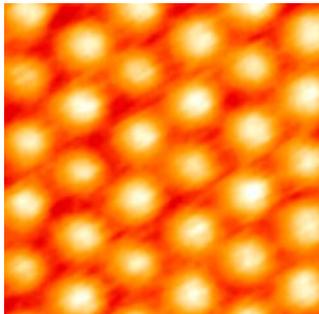


$[1\bar{1}00]$ に沿う1/3周期 (1/2ならhexagonal diamond)

→ **"Diaphite"**



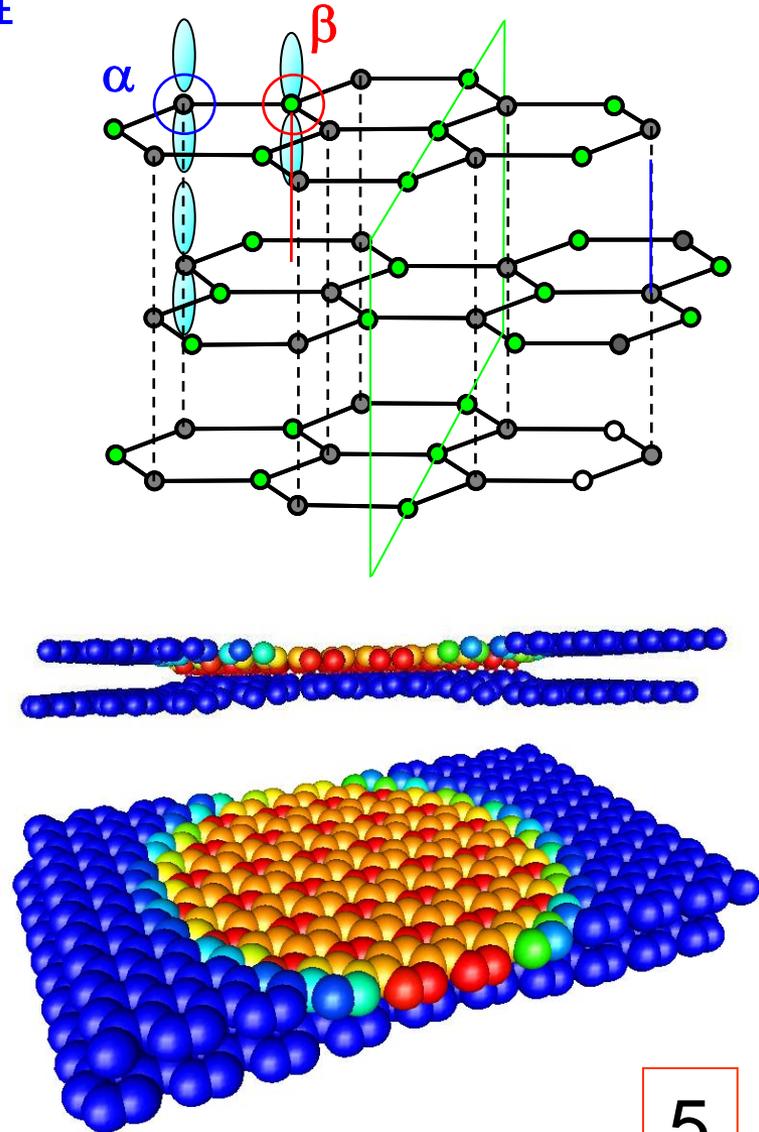
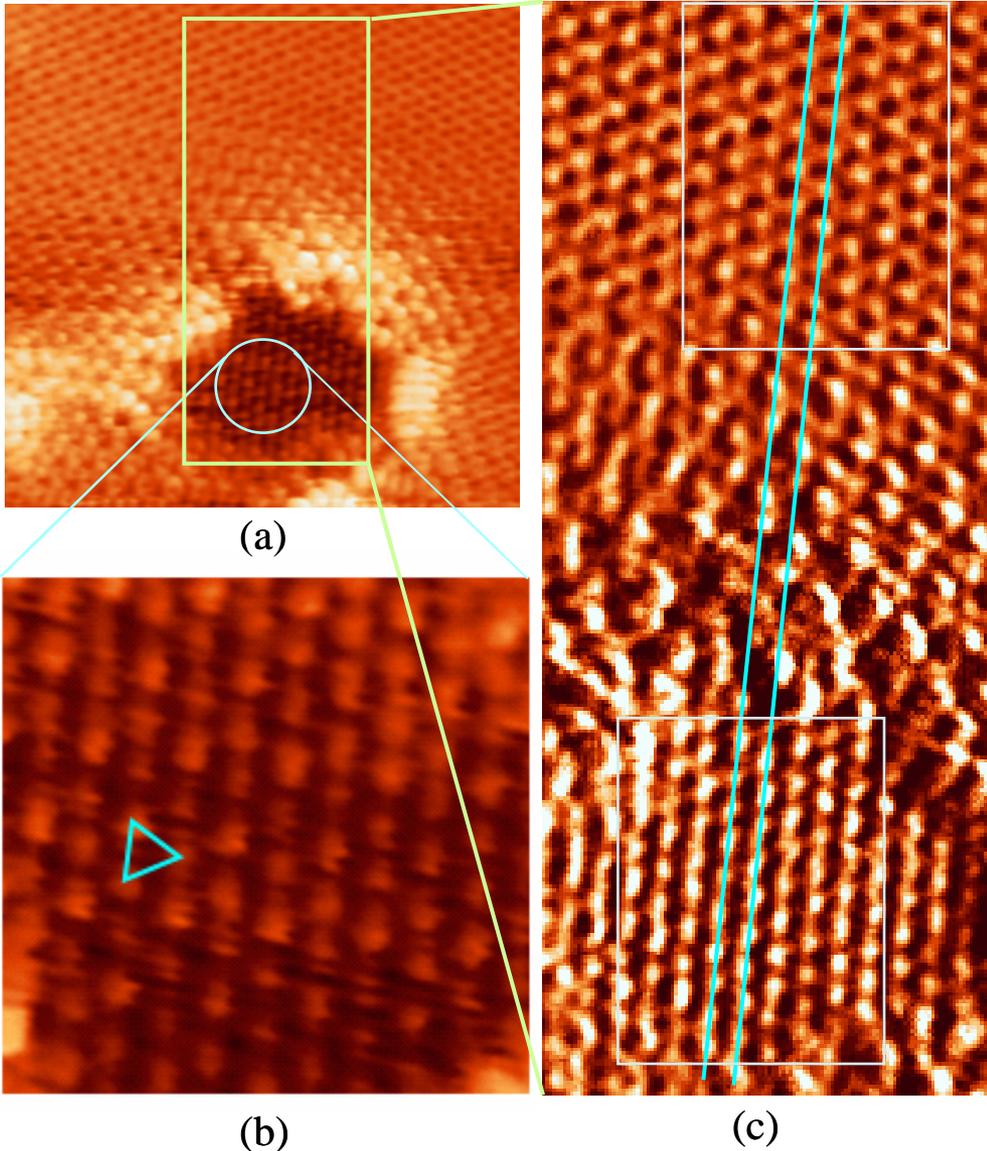
K. Nasu (un-published)



● depressed periodically !

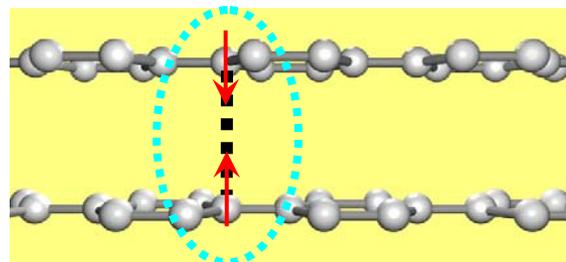
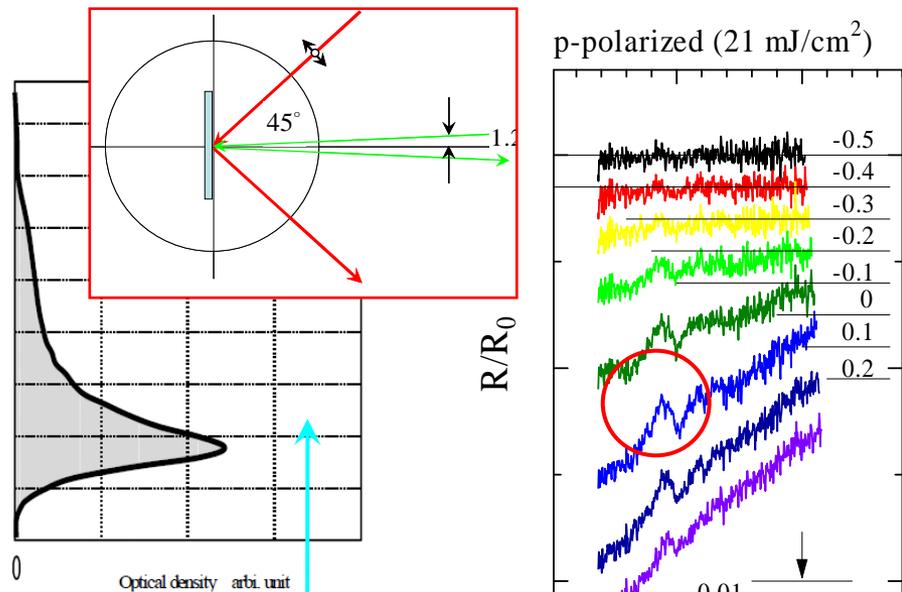
# 可視光誘起 Graphite-to-Diamond 相轉移 : 2

層間結合形成の直接的証拠: 偶数層剝離



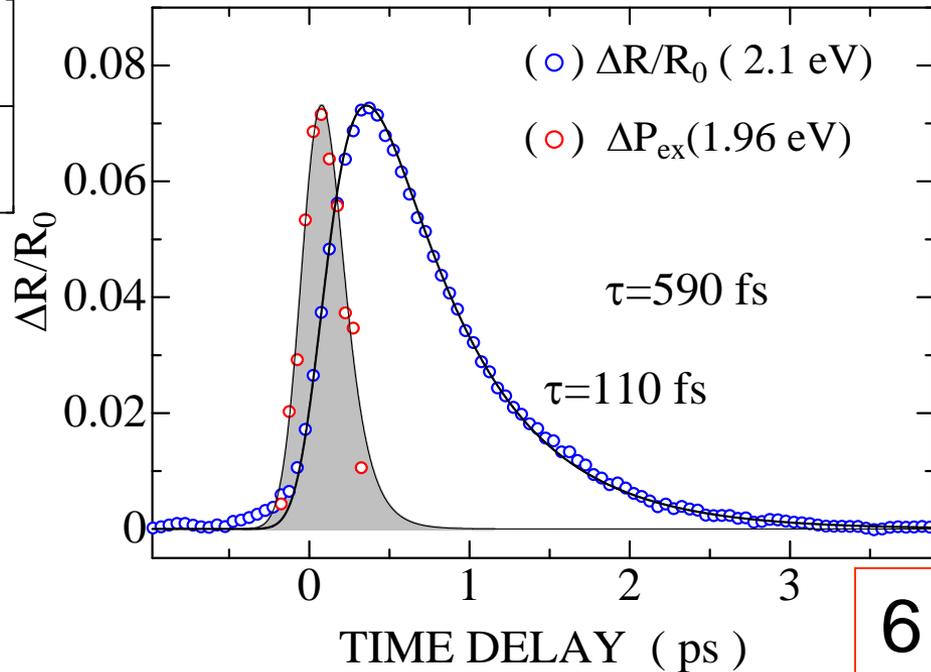
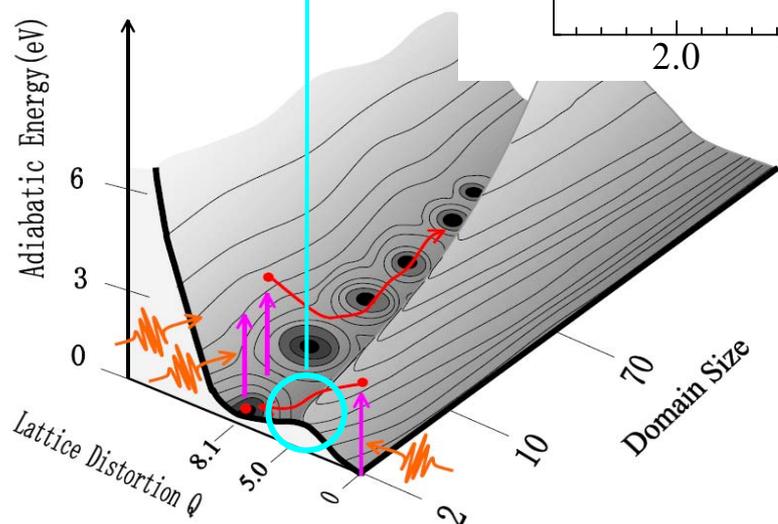
# 可視光誘起 Graphite-to-Diamond 相転移 : 3

フェムト秒反射分光で見た相転移初期過程: 局所的核形成(?)



2 eV 反射ピーク

層間電荷移動遷移に固有 (p偏光でのみ)  
局在: キャリアの平衡化と競合 (短寿命)

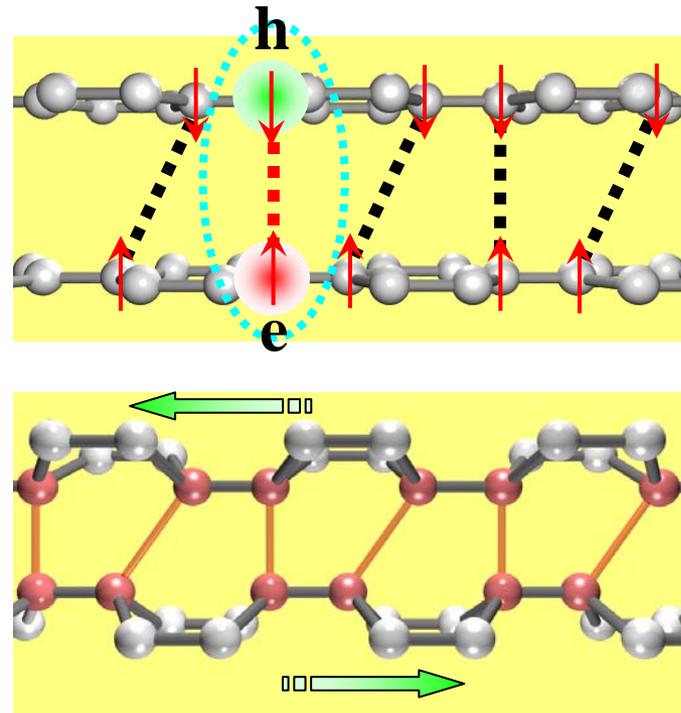
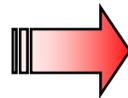
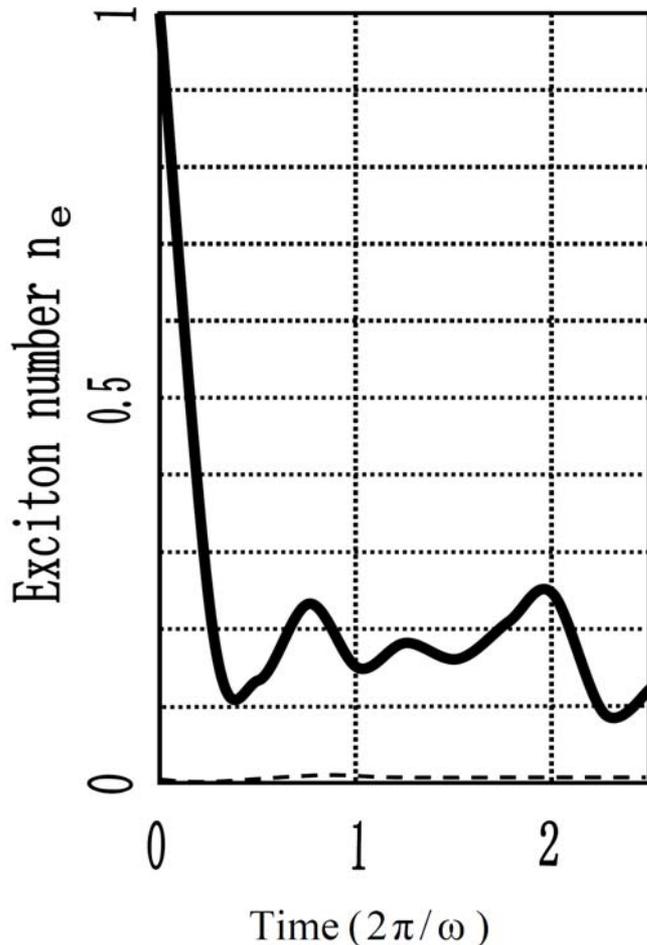


# 可視光誘起 Graphite-to-Diamond 相転移 : 4

*femtosecond laser pulses to induce G-to-D transition!*

- 1) 局在確率: キャリヤーの平衡化と競合
- 2) コヒーレントフォノン励起(層間のshearing mode)

→ 層間結合発生に必須な要因の発生



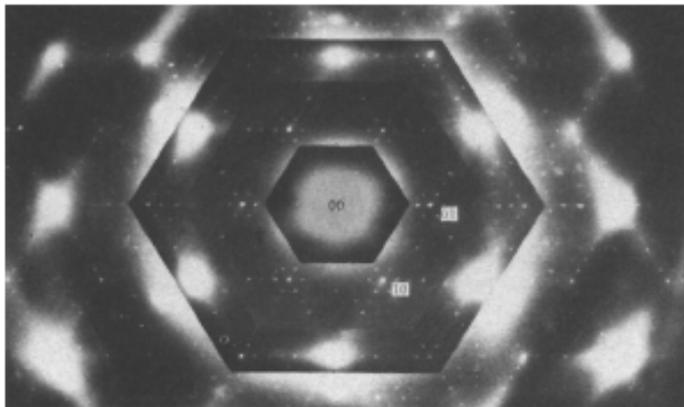
Coherent lattice vibration of interlayer shearing mode of graphite

Tomobumi Mishina, Kazuki Nitta, and Yasuaki Masumoto  
Institute of Physics, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan  
(Received 17 April 2000)

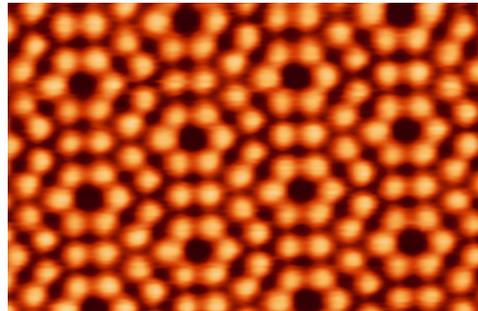
Phys. Rev. B **62**, 2908 (2000).

# 相転移過程の直接的構造追跡：フェムト秒時間分解電子線回折：1

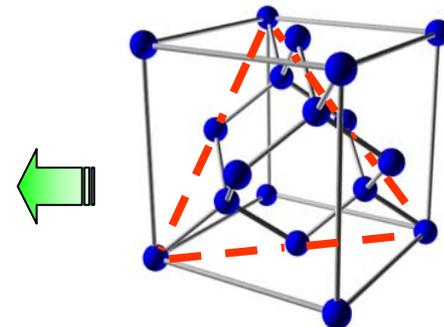
3次元構造決定法としての透過電子線回折：典型例  $\Rightarrow$  シリコン再構成表面構造



Pattern (TED pattern) of Si(111) - most [111] incidence of the pattern and that spots (3/7 0), (1 1) and the (10) fundamental reflection are strong. Four photographs taken with different exposure times are composite for making many superlattice spots in a wide range visible.



STM像  
(表面第1層のみのイメージ)

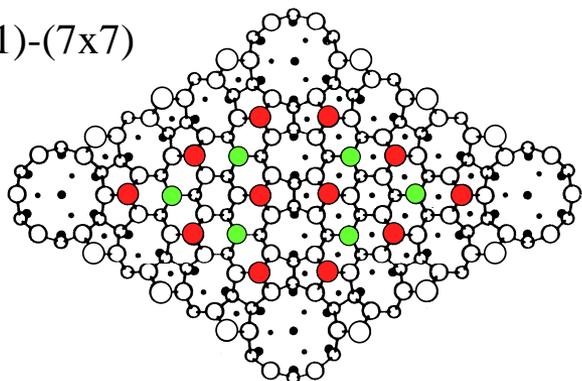


Si(111)

K. Takayanagi et al. J. Vac. Sci Technol A3 (1985) 1502

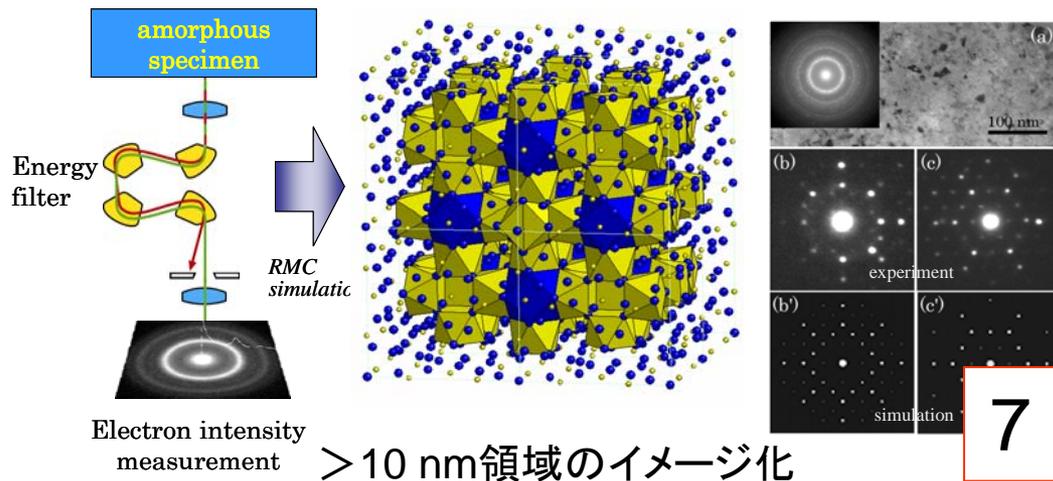
## “Takayanagi reconstruction”

Si(111)-(7x7)



高分解能ナノプローブ顕微鏡への展開

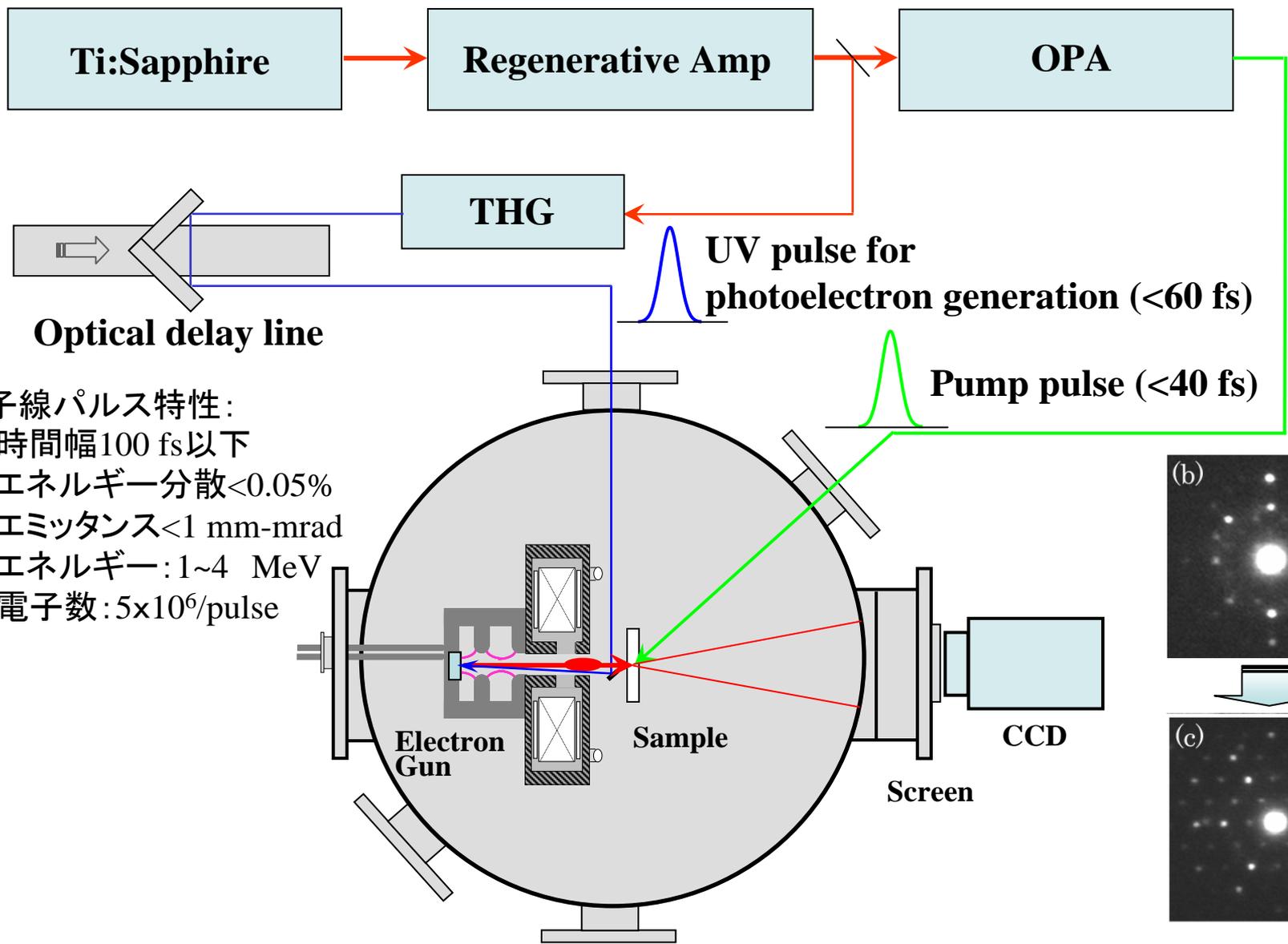
分担者 石丸 学 (H18 本多記念研究奨励賞)



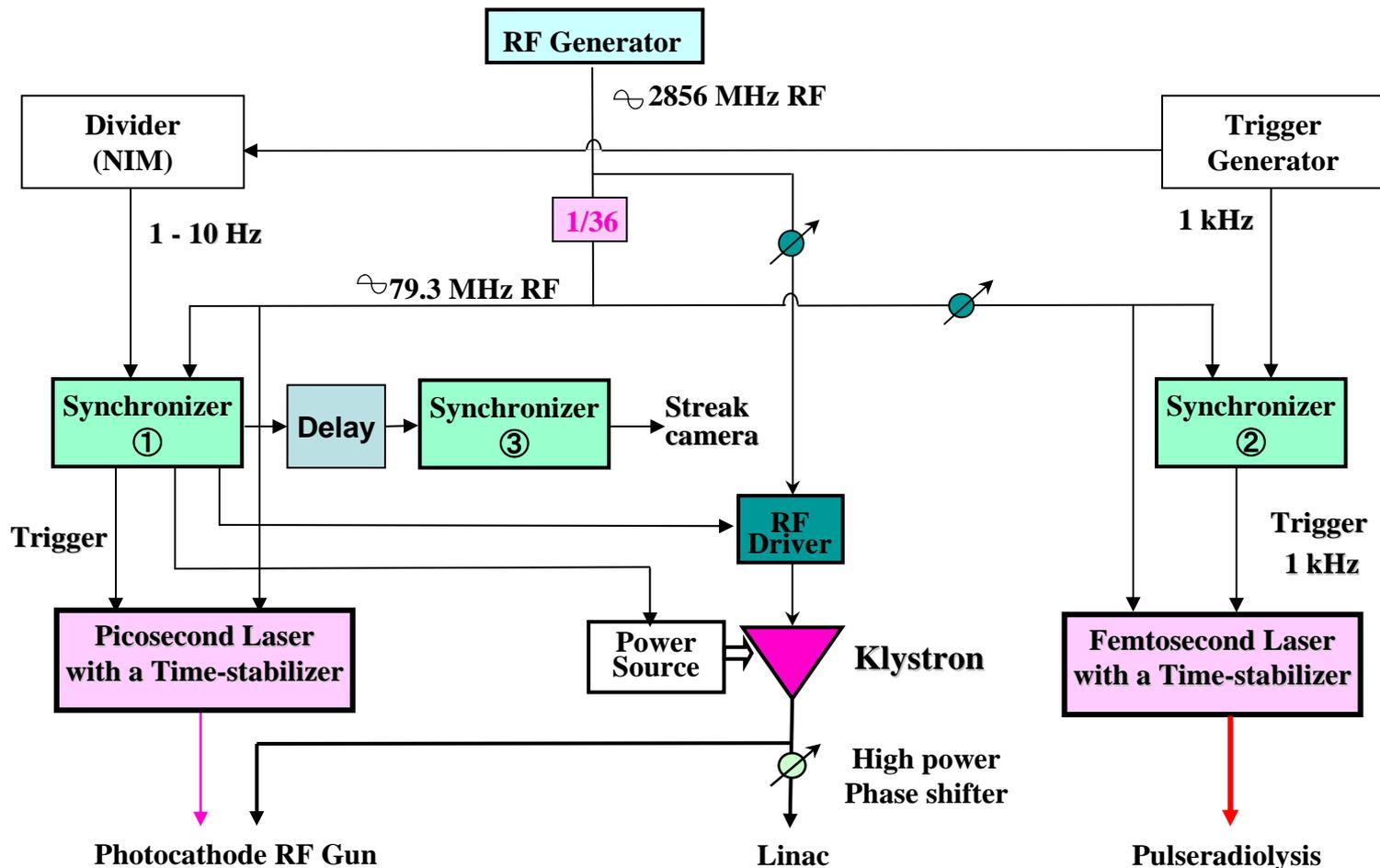
> 10 nm領域のイメージ化

# 相転移過程の直接的構造追跡: フェムト秒時間分解電子線回折: 2

100fsを切る時間分解能で構造相転移ダイナミクスを直接観察! (試作品模式図)

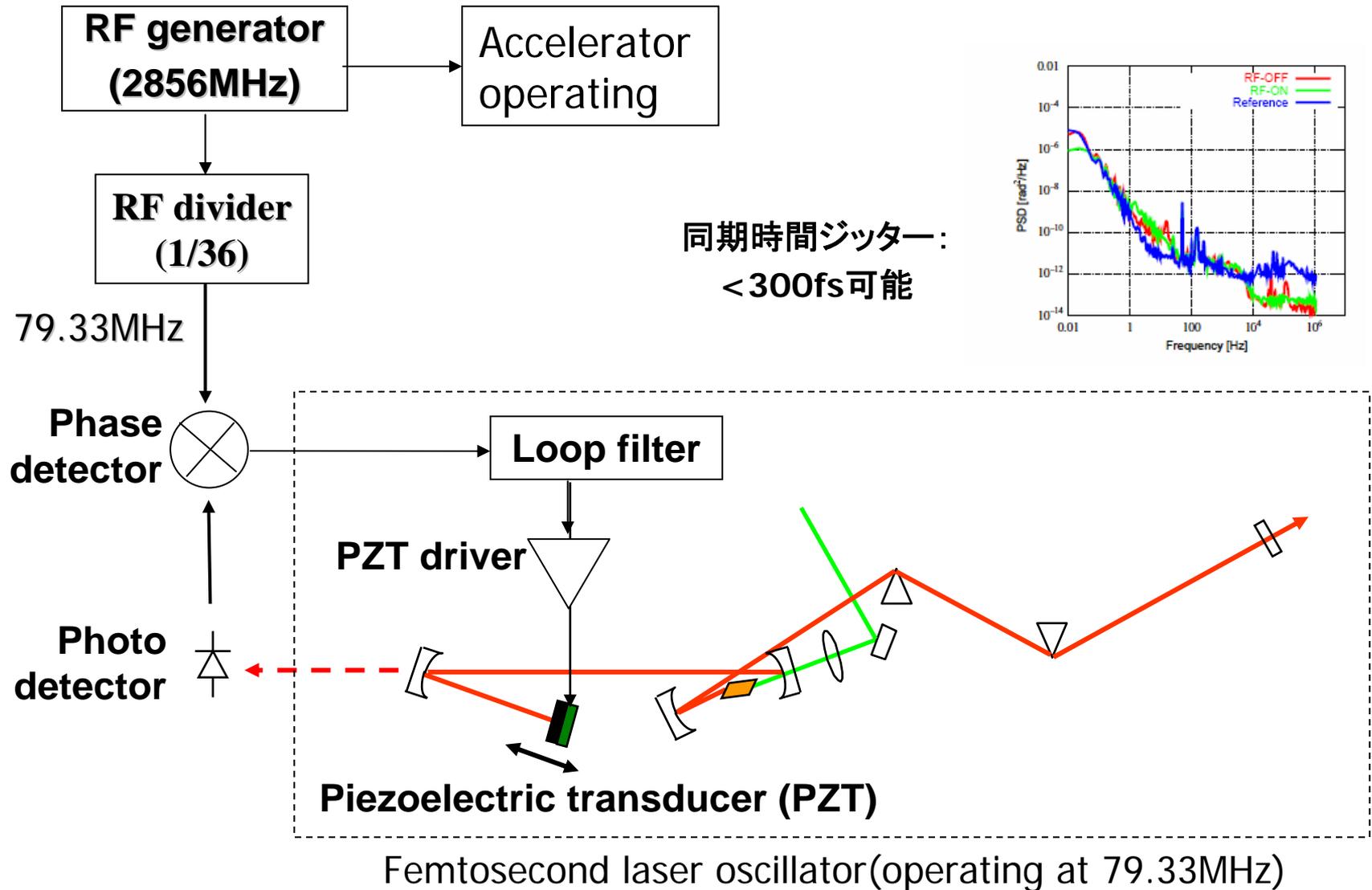


# Synchronization between laser and accelerator (Osaka Univ.)



# Pulse timing control of a mode-locked laser

## Phase Locked Loop ( PLL ) Technique



# 相転移過程の直接的構造追跡: フェムト秒時間分解電子線回折: 3

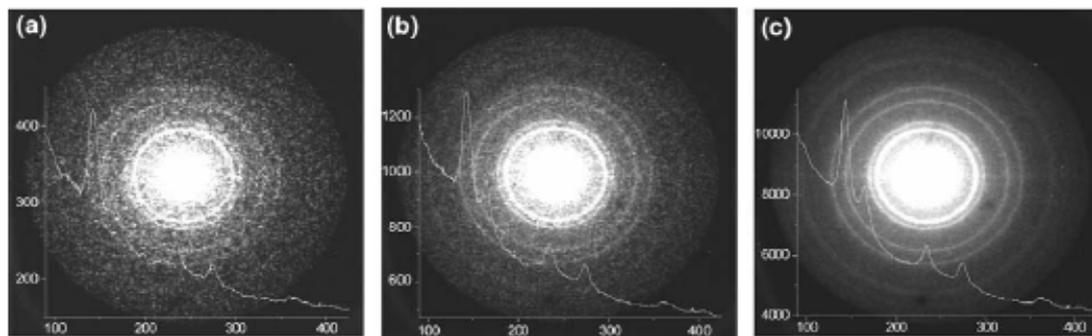
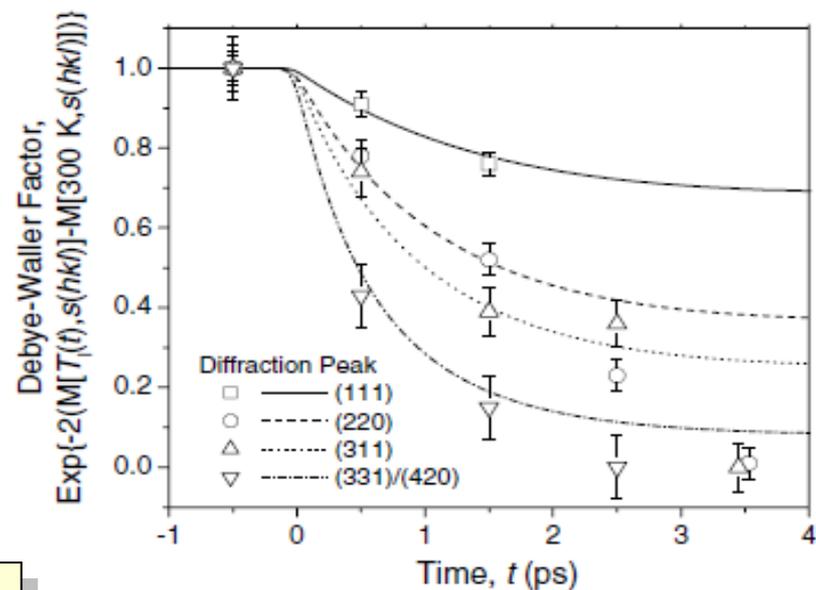
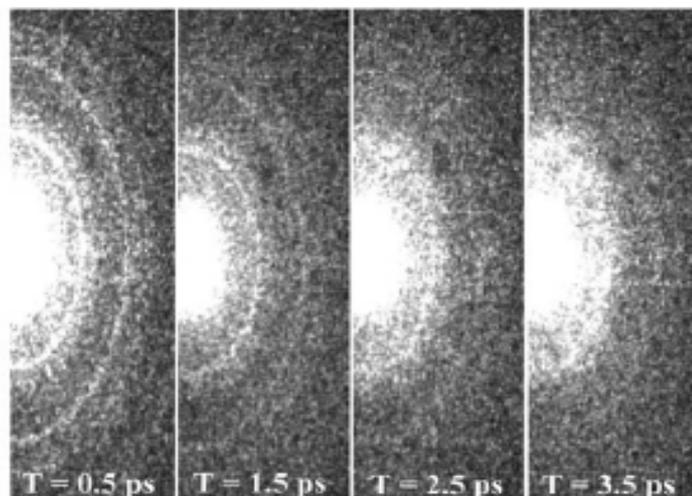


Fig. 3. Diffraction patterns for several accumulation conditions (6000 electrons/pulse). (a) 50 pulses. (b) 150 pulses. (c) 1200 pulses. Shot noise in the diffraction pattern of Al is reduced with the number of scattered electrons, but with as few as 50 electron pulses several rings are clearly visible.



実験結果 (Alの融解過程: 固-液相転移)

# 相転移過程の直接的構造追跡：**フェムト秒時間分解電子線回折：4**

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 97, 111101 (2005)

APPLIED PHYSICS REVIEWS—FOCUSED REVIEW

## Ultrafast electron microscopy in materials science, biology, and chemistry

Wayne E. King, Geoffrey H. Campbell, Alan Frank, and Bryan Reed  
*University of California Lawrence Livermore National Laboratory, L-356, 7000 East Avenue,  
Livermore, California 945*

John F. Schmerge  
*Stanford Linear Accelerator*

Bradley J. Siwick  
*Fundamenteel Onderzoek  
P.O. Box 41883, 1009 DB*

Brent C. Stuart  
*University of California L  
Livermore, California 945*

Peter M. Weber  
*Department of Chemistry,*

(Received 17 November 2004; accepted 4 February 2005)

[www.elsevier.com/locate/chemphys](http://www.elsevier.com/locate/chemphys)

## Femtosecond electron diffraction studies of strongly driven structural phase transitions

Bradley J. Siwick, Jason R. Dwyer, Robert E. Jordan, R.J. Dwayne Miller \*

*Departments of Chemistry and Physics, 80 St. George Street, University of Toronto, Toronto, Ont., Canada M5S 3H6*

APPLIED PHYSICS LETTERS 89, 044105 (2006)

## Single-shot dynamic transmission electron microscopy

T. LaGrange,<sup>a)</sup> M. R. Armstrong, K. Boyden, C. G. Brown, G. H. Campbell, J. D. Colvin, W. J. DeHope, A. M. Frank, D. J. Gibson, F. V. Hartemann, J. S. Kim, W. E. King, B. J. Pyke, B. W. Reed, M. D. Shirk, R. M. Shuttlesworth, B. C. Stuart, and B. R. Torralva  
*Lawrence Livermore National Laboratory, 7000 East Avenue, Livermore, California 94550*

N. D. Browning  
*Lawrence Livermore 1  
of Chemical Engineer  
California 95616*

(Received 20 April

APPLIED PHYSICS LETTERS 89, 184109 (2006)

## Ultrafast time-resolved electron diffraction with megavolt electron beams

J. B. Hastings<sup>a)</sup>  
*SLAC, Stanford University, Menlo Park, California 94025*

F. M. Rudakov  
*Department of Chemistry, Brown University, Providence, Rhode Island 02912*

D. H. Dowell and J. F. Schmerge  
*SLAC, Stanford University, Menlo Park, California 94025*

J. D. Cardoza  
*Department of Chemistry, Brown University, Providence, Rhode Island 02912*

J. M. Castro, S. M. Gierman, and H. Loos  
*SLAC, Stanford University, Menlo Park, California 94025*

P. M. Weber  
*Department of Chemistry, Brown University, Providence, Rhode Island 02912*

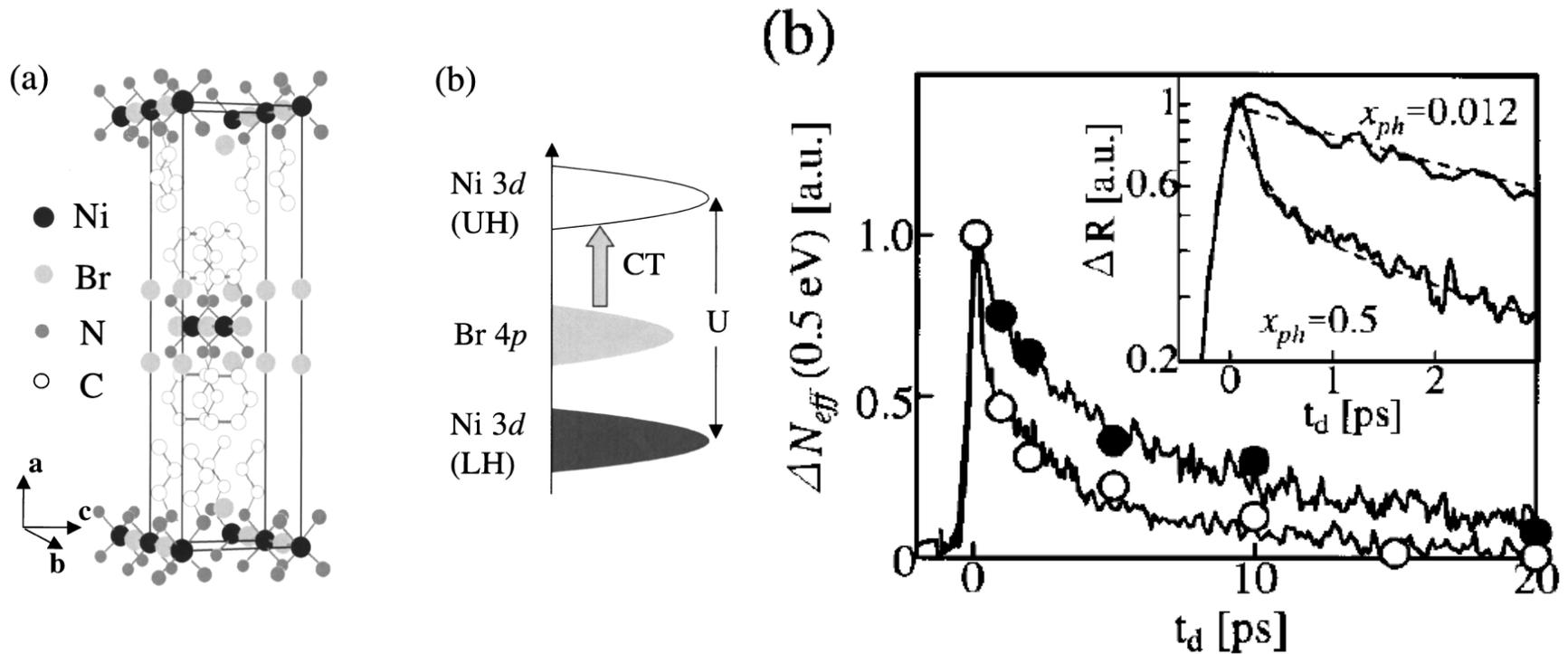
(Received 2 May 2006; accepted 14 September 2006; published online 3 November 2006)

我が国からの発表は皆無！

10

# Ultrafast Optical Switching to a Metallic State by Photoinduced Mott Transition in a Halogen-Bridged Nickel-Chain Compound

S. Iwai,<sup>1,2</sup> M. Ono,<sup>3</sup> A. Maeda,<sup>3</sup> H. Matsuzaki,<sup>3</sup> H. Kishida,<sup>3,4</sup> H. Okamoto,<sup>1,3,5</sup> and Y. Tokura<sup>1,6</sup>



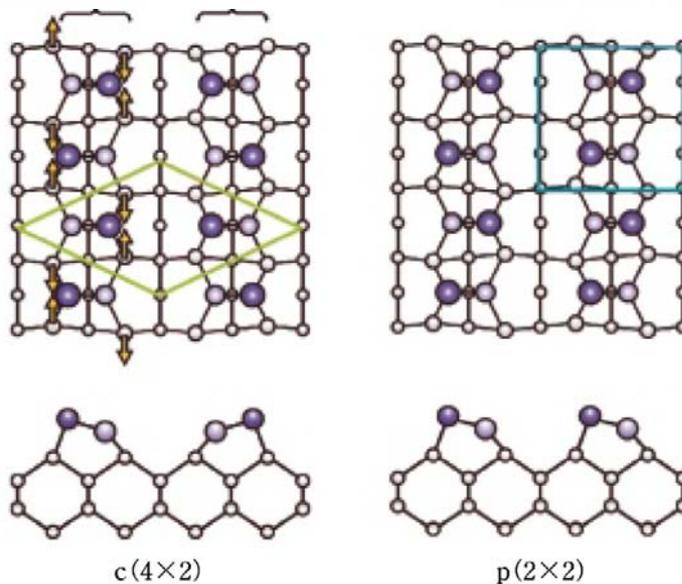
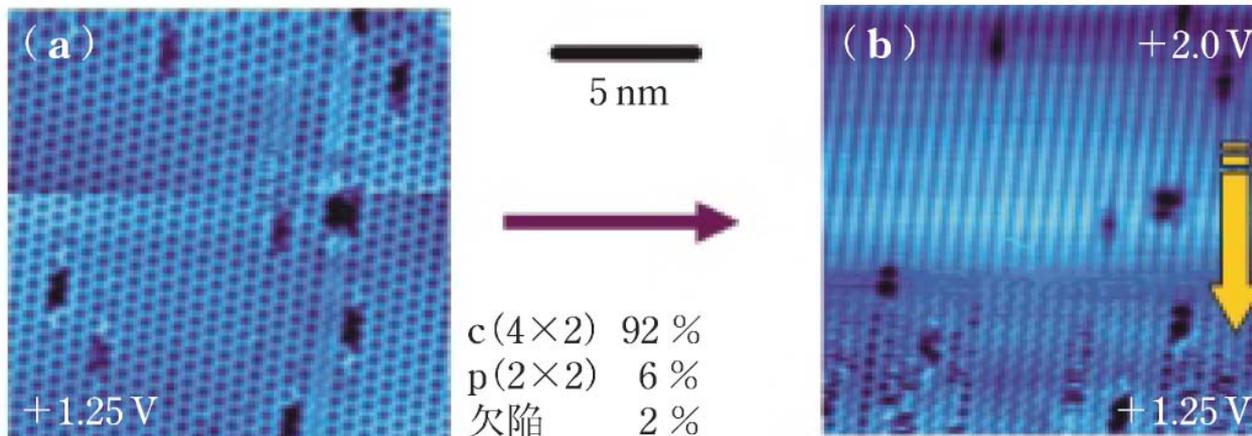
この光誘起相転移過程における構造変化は？

# 低温 STM による Si(001) 非対称ダイマー相の操作

藤田 大介 ・ 鷲坂 恵介

応用物理 第 74 巻 第 2 号 (2005)

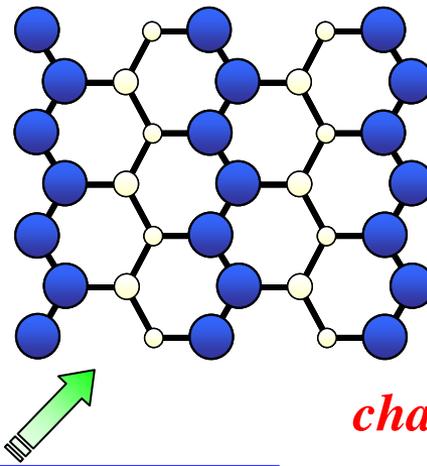
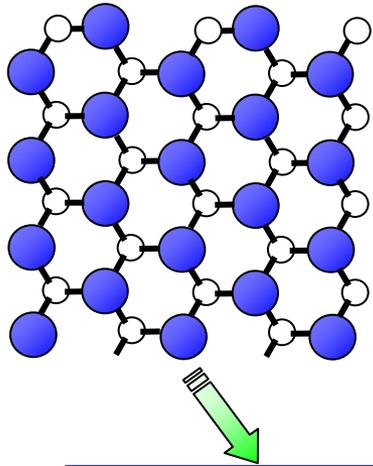
フェムト秒パルス励起による表面構造相転移へ



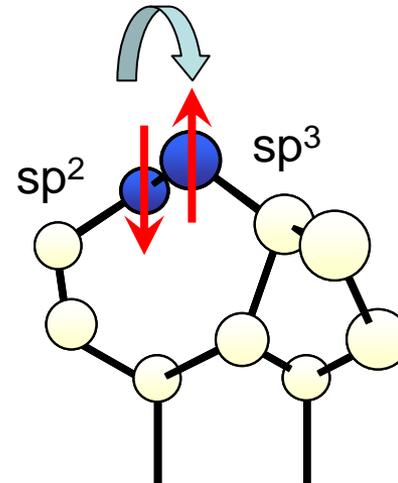
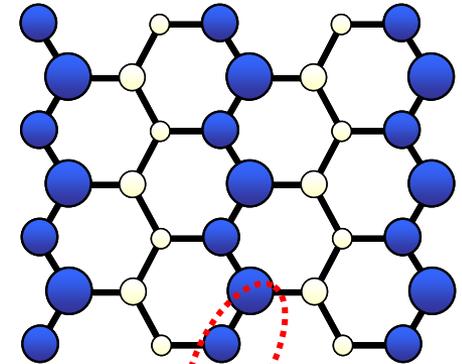
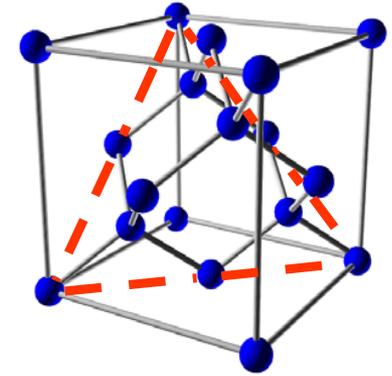
# Si(111)表面における(2x1)再構成の動力学追跡

光励起により終端水素原子を $10^{-13}$ 秒以内に除去

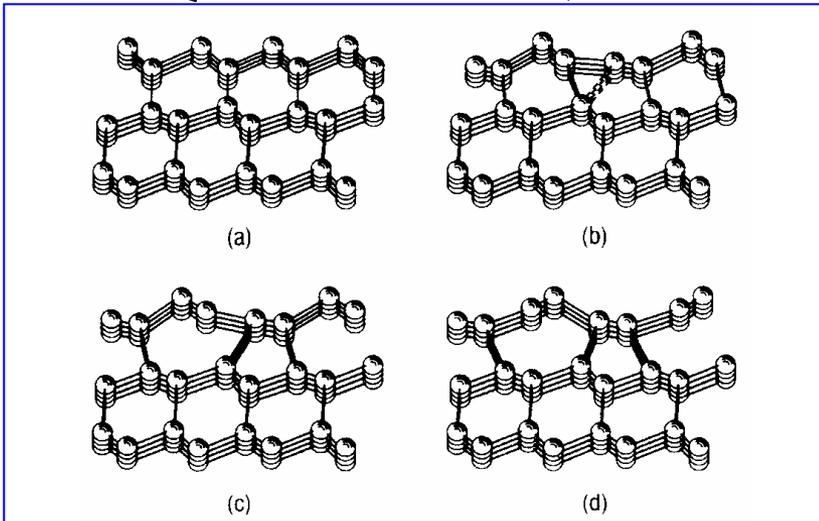
quasi one-dimensional: metal?



charge transfer

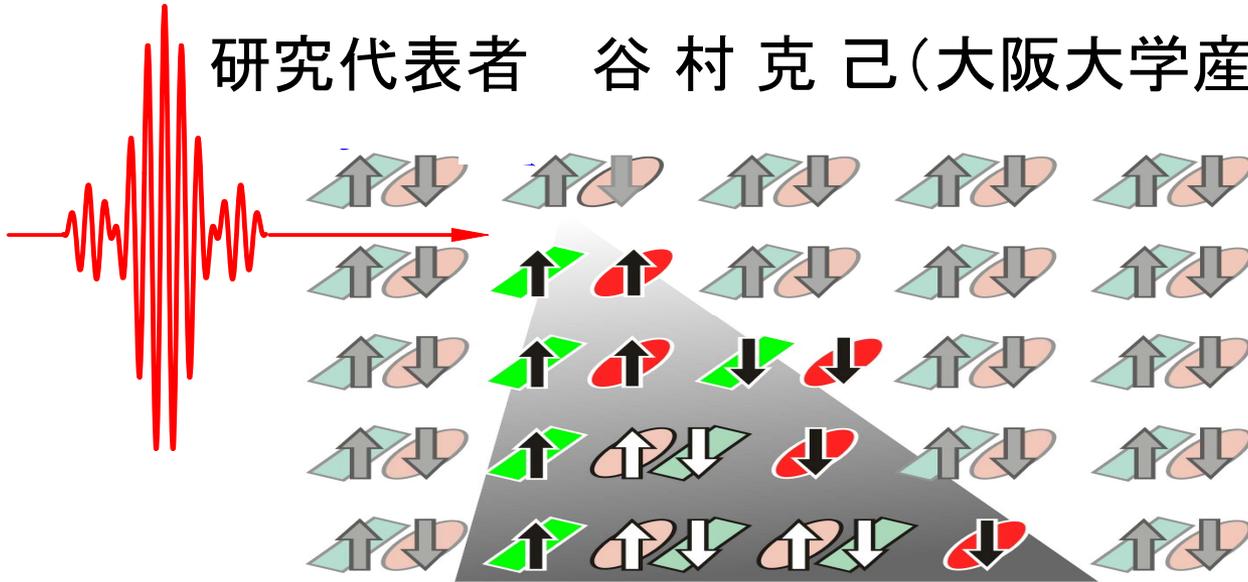


dimerization

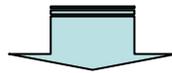


# 光誘起構造相転移動力学の研究

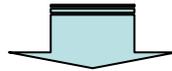
研究代表者 谷村 克己(大阪大学産業科学研究所教授)



光誘起相転移過程の時間分解直接構造観察



光誘起相転移機構の微視的・統一的理解を達成



凝縮系物理学の新たなパラダイムへ