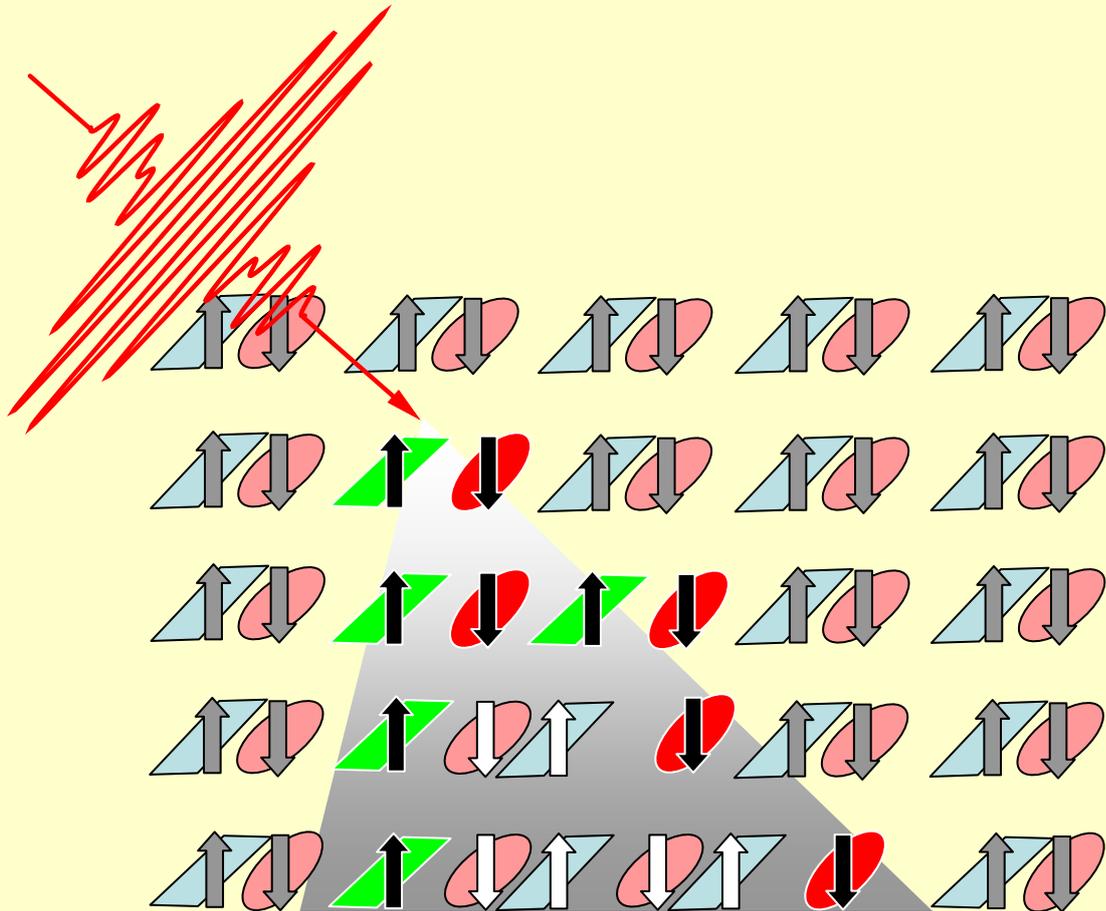


特別推進研究（科学研究費補助金）

# 光誘起構造相転移動力学の研究

その歩み (I)

(2007 年度 成果報告書)



研究代表者

大阪大学産業科学研究所 教授 谷村克己

## 目 次

研究概要	1
1. 本研究の目的	3
2. 本研究の背景と必要性	4
3. 本研究の推進体制	9
4. 研究推進計画	11
5. 今年度の研究成果の概要	16
1) 励起状態の超高速緩和過程の研究	16
2) 時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究	19
3) 光誘起相の原子構造の研究	23
4) 光誘起構造相転移動力学の理論的研究	26
6. 今年度における発表論文リスト	31

## 資 料

- 1) 平成 19 年度における成果発表論文別刷

## 光で構造相転移を引き起こし非平衡動力学を通じて未知の物質相へ

構造相転移は物質自然界が示す代表的な事象であり、物質構造と電子状態が協同的に相互作用しつつ劇的な巨視的秩序の変化を引き起こします。熱平衡的に発生する相転移では、系のすべての自由度が、全く同時無差別に励起され、転移が「渾然一体」として進展するため、転移過程に含まれている多様な相互作用の役割や個々の素過程の分離・抽出やその制御が全く不可能でした。

本研究では、この限界を突破する事を目的とします。そのため、超短光パルスを外部的刺激源として用い、それによって発生する構造相転移（光誘起構造相転移）を研究対象とします。超短パルスレーザーを用いれば、物質構造の変化が始まるよりも十分に短い時間内に、電子系の状態変化のみを制御的に誘起でき、相転移の初期要因を明確にした下での物質構造の多体系動力学を、超高速で実時間追跡できます。さらに、光誘起相転移では、熱エネルギーよりも遥か高いエネルギー状態を高密度に発生させる事が可能ですから、熱力学的相転移では到達できない、隠された未知の構造相にも到達できます。これによって、凝縮物質系の更なる多様性を顕在化できるとともに、その多様性を統一的に把握するより高い学問的視点を開拓し、さらには、新物質相を創製する新たな手法開拓にも直結して行きます。

本研究においては、電荷移動有機錯体結晶の中性・イオン性相転移、炭素凝縮相のグラファイト・ダイヤモンド相転移など、イオン性と中性、共有結合における  $sp^2$  と  $sp^3$  という、典型的凝縮機構の変換を伴う重要な現象を研究対象として選定し、フェムト秒光パルスで構造相転移を発生させ、フェムト秒の時間分解能を有する電子線回折構造解析法を開発して、時々刻々進展する相転移の各段階の構造をスナップショット的に直接観測します。これによって、構造相転移動力学研究を画期的に進展させます。

本研究の推進によって、熱平衡的に出現する物質の諸相のみならず、「非平衡相をも包含した凝縮系科学」、という新たな学術が形成されます。それにとどまらず、本研究によって得られる構造相転移に関する新たな概念的発展は、他の多くの相転移動力学研究へブレークスルーを開き、かつ、励起状態を介した新物質相創製への指針を確立して、材料科学やナノテクノロジーの進展にも大きく寄与します。

# 光誘起構造相転移動力学の研究

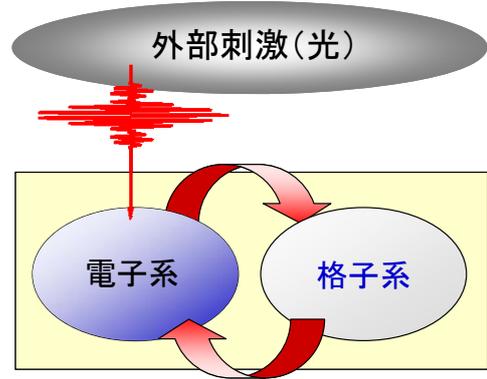
## 光誘起構造相転移

### 外部刺激による非平衡相転移

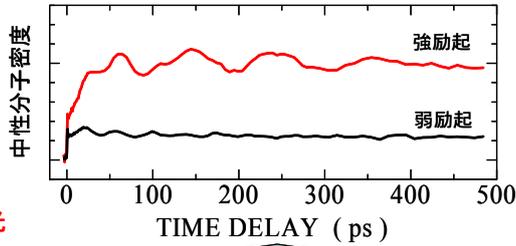
- ⇒ 電子状態を選択的・制御的に変化(励起)
- ⇒ 後続する相転移素過程を分解・抽出・追跡!

#### その意義

- 1) 巨視的相転移を微視的に解明・制御
- 2) 熱励起で到達できない未知物質相へ!



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)



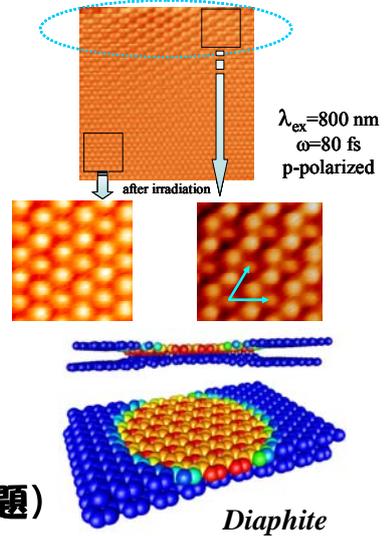
フェムト秒光  
パルス



構造相転移動力学

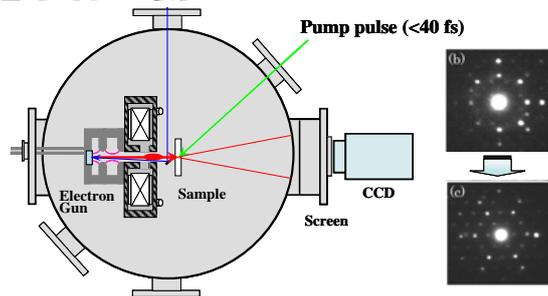
超短時間域での直接的構造情報が必須(最大の課題)

グラファイト・ダイヤモンド相転移  
STMによる検証



## フェムト秒時間分解電子線回折

- 電子線パルス特性:
- 時間幅100 fs以下
  - エネルギー分散<0.05%
  - エミッタンス<1 mm-mrad
  - エネルギー:1~4 MeV
  - 電子数:5×10<sup>6</sup>/pulse



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

## 1. 本研究の目的

相転移は、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現象です。特に、構造相転移は、電子系と格子系との相互作用を協力的駆動力として発現し、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象です。これは、物質存在様式に潜在する構造的な多重安定性を直接的に反映しています。

現在、構造相転移研究は、そのパラダイムの革新的変貌下にあります。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研究へと大きく飛躍し、極めて独創的な凝縮系物理学のパラダイムが、世界的規模で形成されつつあります。

本研究は、この光誘起相転移研究の革新的展開を図り、光誘起構造相転移現象の微視的・本質的理解を実現してブレークスルーを達成する事を目指します。その為に、

### 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、

※擬一次元電荷移動有機結晶における中性・イオン性相転移と  $sp^2$  と  $sp^3$  の共有結合様式の変換で支配されるグラファイト・ダイヤモンド相転移を選定

### 2) 極限的時間・空間分解能を有する実験手法で直接的な構造変化の知見を獲得し、

※電子系を時間幅  $10^{-13}$  秒以下の超短光パルスで状態選択的に励起し、誘起される構造相転移動力学を、フェムト秒時間分解電子回折法を駆使して直接的に検出・追跡し、最終的に誘起された相構造を走査型プローブ顕微鏡主峰によって原子レベルから決定

### 3) 高度な理論的研究によって相転移動力学の深い洞察に基づき、

※励起状態分子動力学法等による原子系の協力的動力学の解析、励起状態を正しく記述する第一原理計算手法の開発と応用、モデルハミルトニアン of 厳密解法に基づく統一理論予測、等を有機的に結合

### 4) 非平衡開放系での自己秩序形成の観点から体系化して本質的理解を達成します。

以上の研究によって、光誘起構造相転移研究にブレークスルーを達成して凝縮系物理学における新たなパラダイムを確立し、それと共に、電子系励起による新物質相創製と新機能開拓への強固な基礎を創出します。

## 2. 本研究の背景と必要性

### 1) 光誘起構造相転移研究の展開

構造相転移現象の本質である多粒子系の集団的・協力的動力学の直接的解明を、現実の研究課題として登場させた光誘起相転移研究の進展は、我が国の物性物理学の先達による、固体電子系と格子系を凝縮系の密接不可分の要素とする立場からの深い研究がその基礎となっている。この研究の発端は、電子系の励起に伴う局所的な原子構造変化現象であり、イオン結晶における電子励起誘起原子移動に対して深い物性物理的理解が達成された。この理解は、以後、多くの絶縁体・半導体中の光誘起効果に対する指導原理を与えた (M. Ueta, et al. “Excitonic processes in solids” (Springer, Berlin, 1986))。

これらの現象が、格子系の局所的な構造変化や個別原子の移動などであったのに対し、東京大学のグループによって発見・確立された「光誘起構造相転移」現象は、光による電子系の励起が、凝縮構造のある相から別の相へ相転移を発現させるという画期的な現象であり、巨視的量子多体系に固有な協力現象が顕在化した格子系の集団的变化であった。この発見の重要性を認識し、本研究の分担者那須は、領域代表として、平成 11 年に特定領域研究「光誘起相転移とその動力学」を発足させ、わが国における光誘起相転移研究の全面的な展開を推進した。この中で、

- 1) 光誘起相転移と通常の熱力学的相転移の相違・共通点
- 2) 多くの物質系における光誘起相転移現象の一般性

が明確となり、特定領域研究期間中に開催した国際会議を契機として、**光誘起相転移研究は、世界的広がりを見せる一大研究分野に成長した**。現在では、2年に一度の国際会議が継続して開催され、2008年度は、光誘起相転移の発見者でもある腰原教授(東京工業大学)が組織委員長となり、日本で開催される。また、光誘起相転移は、Gordon Research Conference のトピックにも取り上げられ、毎回素晴らしい成果の発表と活発な議論が展開されるに至っている。

特定領域研究において、谷村は、最初に相転移が確認された擬一次元電荷移動有機錯体の中性-イオン性相転移の動力学の解明の課題を担当し、構造相転移発現のための励起強度閾値の存在を実験的に確認してその非線形的特徴を明らかにすると共に、**非線形力学系に固有な初期条件感性を実証した**。更に、フェムト秒時間分解反射分光手法を用いて、相転移動力学が、①核形成過程、②局所的自己増殖過程、③相秩序形成過程、の連続する3つの段階から構成されていることを明らかにした。

分担者那須は、初期条件感性を理論的に考察し、多体系の非線形動力学が光誘起構造相転移の本質的問題であることを解明した。この特定領域研究の成果は、海外からも大きな注目をあび、領域代表那須は、英国の Institute of Physics から依頼さ

れ、このテーマに関する総合報告を執筆している。特定領域研究終了後の事後評価においても、最高評価を得るにいたっている。このような重要な成果を挙げ、世界的な研究テーマとして発展させてきたが、特定領域研究は、以下に述べる、光誘起構造相転移研究における今後の課題も極めて明確にした。

## 2) 光誘起構造相転移研究の課題と本計画の展開方向：その必要性と意義

現時点における第一の課題は、構造相転移過程における超高速の協力的構造変化の知見を如何に直接的・明確かつ系統的に獲得し、多体系の非線形動力学の実態を把握し、理解するか？という問題である。この課題は、実験研究者に対して、新規手法開発を含む大きなチャレンジを要求していると共に、理論研究者に対しても、高度な計算手法開発や新規概念創出などの、重要な課題を提起している。第二の課題は、「光励起に固有な新規準安定相の探索・創製」である。通常の高エネルギーで平衡的に到達可能な構造相とは異なる新たな多重安定点が存在するか否か、存在するとすれば、平衡条件下の相と如何なる相違があるかは、物性物理学における一大チャレンジであるとともに、新規な物質創製・新機能開拓を目指す物質科学分野においても、極めて重要な課題である。フラーレン、カーボンナノチューブなどの発見と創製はその範疇に入る典型例である。本研究は、これら2つの課題に対する全面的な「挑戦」であり、画期的成果と一大ブレイクスルーを達成するための計画である。

### 2-1) フェムト秒時間分解電子線回折法の開発と相転移動力学の超高速実時間追跡

現在、高速の時間分解能を有する構造解析手法が、広い学問分野で大きな注目を集めている。軌道放射光施設を用いた時間分解X線回折手法は、確かに有力な手法の一つであり、実際フランスの研究グループは、この手法を電荷移動錯体結晶の中性一イオン性光誘起相転移研究に適応し、サブナノ秒領域の時間分解構造解析を行っている (E. Collet, et al., *Science*, **300**, 612 (2003))。我が国においても、腰原教授 (東工大) は、時間分解構造解析研究の重要性から、科学技術振興機構のプロジェクトを指導し、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーにおいて、より高精度の測定系を整備し精力的な研究を展開している。

しかし、軌道放射光を用いたX線回折手法の時間分解能は50ps程度が限界であり、幾つかの系において光学的手法で既に検出されている光誘起の初期過程 (数 ps 以内のフェムト秒領域) は、直接検出が不可能である。超高速な新たな時間分解構造解析手法開発が必要とされている所以であり、以下に述べるように、世界的に見て、我が国におけるこの手法開発は焦眉の課題である。

2004年4月に、“Ultrafast Electron Microscopies”と題する全米の National Laboratory

and University Alliance Workshop が開催され、その会議報告 (W. K. King, et al. J. Appl. Phys. **97**, 111101 (2005)) において、時間分解電子線回折法の成果と種々の技術的問題が系統的に整理されている。この電子線回折法は、軌道放射光施設を利用した X 線回折法と比較して以下の大きな利点を有する：

- 1) 技術的問題の克服によって 100fs 以下の時間分解能が達成できる、
- 2) 80-500keV の電子線に対しては、対応する X 線（波長 0.15nm 程度）に比べて弾性散乱断面積が 1000 倍程度大きく、回折効果の検出効率の大幅な増加と非弾性散乱による照射効果を低減する事が可能である、
- 3) 電子顕微鏡技術開発に伴い電子線光学が大きく発展しており、X 線に比較して極めて高精度のビームのコリメーション・集光が達成可能である、
- 4) 実験室レベルでの装置の組み込みと STM などの表面解析装置との有機的接続が可能、

等である。もちろん、フェムト秒の時間分解能を有する電子線回折装置開発には、空間電荷効果や電子線パルスの伝播特性の制御など、多くの技術的問題の解決が必要となる。

本研究の分担者楊準教授は、フォトカソードを用いた超短電子線パルス発生技術開発を主研究テーマとしており、磁場を用いたパルス圧縮技術を駆使して 100fs を切る電子線パルスの発生を実現し、大きな注目を集めている。その経験と技術を生かし、本研究では、高精度かつ超短時間電子線パルス源の開発・製作を通じて、超短時間構造相転移動力学の研究に当たる。一方、時間分解能と同時に、実験技術上で死活的に重要となる電子ビームの高精度なコリメーション・集光を含む電子線光学については、我が国の代表的電子光学企業である日本電子株式会社の研究者（新井博士、松下博士）に研究協力者として参画してもらい、技術的課題を克服する。更に、分担者石丸准教授は、今まで、ナノ・アモルファス構造の構造解析において電子回折像の超高感度検出と高度な解析法を開発しつつ研究を展開しており、これらの電子顕微鏡像・回折像の超高感度検出・解析法は、本研究における時間分解電子線解析装置の開発において、必要不可欠である。

以上から、本研究に分担者・協力者として参画する叡智を結集し、早急に、世界トップクラスの性能を示す時間分解電子線回折法を実現させ、光誘起構造相転移における相転移動力学で、他の追従を許さぬ多くの先進的成果を得る。

## 2-2) 可視光で誘起するグラファイトの光誘起相転移：新奇 $sp^3$ 構造の創製

光誘起構造相転移に関する第二の課題は、「光励起に固有な新規構造相の探索・創製」である。この課題について、本計画申請者らは、特定領域研究終了後の系統的基

礎研究によって、「可視光フェムト秒パルス励起によって  $sp^2$  結合の半金属グラファイトが、熱力学的相転移では到達し得ない新奇な  $sp^3$  ダイヤモンド構造相へ相転移する」というきわめて重要な発見をしており、その成果が、本研究提案の核のひとつとなっている。

本研究の分担者である吉田（平成19年度産業科学研究所、平成20年度からは大阪大学基礎工学研究科）は、第一原理計算手法を駆使して、光励起によってグラファイト-ダイヤモンドの相転移が可能であることを理論的に予言した。この論文は、大きな反響をよび、英国の Institute of Physics から、総合報告の執筆を依頼された(J. Phys.:Condens. Matter 15 R1077 (2003))。この相転移の駆動力は価電子系の高密度励起によって誘起される。この理論的予測を実験的に検証すべく、代表者谷村は分担者金崎と協力し、フェムト秒光パルスを励起源として用い、構造相転移の有無を走査型トンネル顕微鏡を用いて原子レベルで検証する実験を行った。

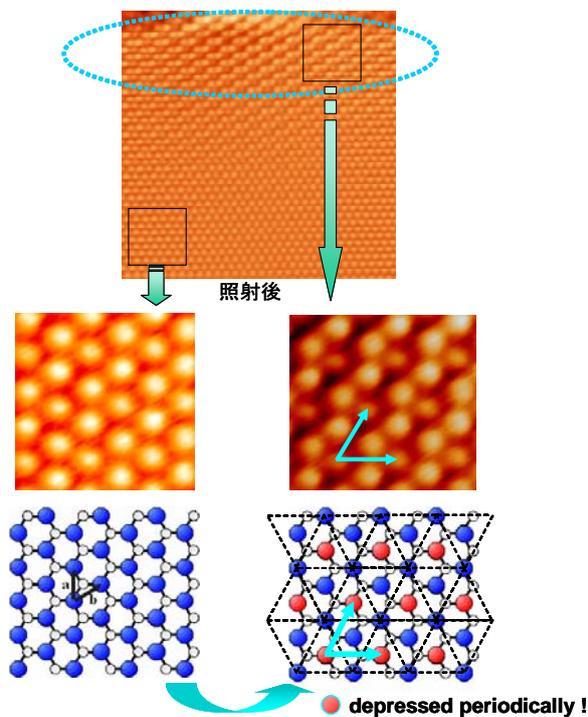


Fig.1 フェムト秒レーザー照射後の STM 像とその構造模式図

Fig.1 に、フェムト秒パルスレーザー照射後の hexagonal グラファイト (HOPG) 表面の走査型トンネル顕微鏡 (STM) 像を示す。光パルス励起によって、図中破線で示した直径 10nm 程度 (C原子数  $10^4$  個) の領域に、グラファイトの STM 像とは大きく異なる周期構造が発生する。図には、新たに発生した像とグラファイトの STM 像を拡大して比較したが、その模式図に示すように、特異な周期性を有してスポットの明るさが変調され、新たな対称性を示している。申請者らは、種々の STM 測定条件を探索し、表面上の

全ての C 原子をイメージ化する事に成功し、STM で観測されるスポットの明暗

が、表面垂直方向の原子の変位であることを確認した。この結果は、 $sp^2$  結合によって安定化されていた平面構造が、部分的かつ周期的に  $sp^3$  結合成分を取り込み、非平面型構造に転移した事を示している。ここで観測された構造は、熱平衡条件下で実現される cubic もしくは hexagonal diamond 構造とは異なり、光励起によってのみ発生する新たな物質相と結論付けることができる。この HOPG の構造相転移は、励起強度に対する強い非線形性を示すと共に強い偏光依存性をしめし、明瞭な初期条件敏感性

を示す。

那須は、いち早くこの結果の重要性を認識し、グラファイト-ダイヤモンド相転移機構に関する理論構築を開始し、層間電荷移動励起子の自己増殖が相転移の本質であることを提唱している。以上の結果は、それぞれ学術雑誌に投稿中であるが、その内容の新規性と重要性から、**2006年9月に開催された日本物理学会年次大会において、企画講演として招待**され、谷村と那須が、実験部分と理論の部分を担当してシリーズで講演を行った。

現時点においては、STM 像から得られる構造情報は表面第一層に限局されたものであり、3次元的な構造情報が欠落しているばかりでなく、新奇構造発生の動力的知見も得られていない。従って、原子集団の動力的知見を含む光誘起構造相転移の全体像は未だ明らかでなく、光励起に固有な物質相の創製原理も未確立である。本研究を推進し、これらの課題に対する明確な知見を得る事によって、光誘起構造相転移研究に対する**1大ブレークスルー**を達成できると共に、光誘起新物質相創製手法の原理を構築する事が可能となる。

### 2-3) 理論物性物理学における先駆性とブレークスルー

光誘起構造相転移現象は、多粒子の集団的動力学をその本質として内包しているが、その本質的理解の為の研究は、理論物性物理学においても大きなチャレンジを要求している。

第一は、励起状態分子動力学シミュレーション手法の確立である。励起状態という束縛条件下で自己相互作用を補正した第一原理に基づく分子動力学法を開発し、不安定化した構造の安定構造への転移機構を解明する。第二は、モデルハミルトニアン of 厳密解法に立脚した光誘起構造相転移の統一理論構築である。可視光照射によって発生する励起状態のナノ・ドメインを介して、グラファイトがダイヤモンドへと、量子的レベルで、滑らかで且つ逐次的に変換されていく非熱平衡相転移を、断熱ポテンシャル面の特徴を理論的に明らかにし計算手法を確立した上で、相転移動力学を量子力学的動力学計算を遂行し、純理論的立場から解明する。そして最終的には、光誘起構造相転移過程を、一般的に、非平衡相開放系の量子多体系動力学の枠組みで整理し、物性物理学における新しい体系を構築する。

以上、本研究によって、光誘起構造相転移現象研究の**1大ブレークスルー**を達成する。

### 3. 本研究の推進体制

本研究では、光誘起構造相転移動力学の全貌を、フェムト秒領域の時間分解能で直接的な構造的知見に基づいて明らかにすることを主目的の一つにしています。そして、その知見に立脚して、未知の構造相を含む凝縮物質の多重安定性の解明とそれらの転移過程の動力学を微視的かつ統一的に解明することを目指します。

その為には、超短レーザーパルス発生と制御を含む光学的実験技術、走査型プローブ顕微鏡をはじめとする先端的表面科学技術、および、100fs以下の時間分解能を有する電子線回折装置の開発とその効果的応用等の計測手法、などの高度実験技術が必要であるばかりではなく、更には、最先端の第一原理計算手法に基づく深い理論的洞察能力が必須となります。本研究の陣容は、これら全ての条件を満たす一線級の研究者集団から構成されていますが、光誘起構造相転移過程の連続する各素過程の総合的考察に基づき、代表者・分担者等のリーダーシップの発揮および有機的協力の観点から、以下の4つの分担課題を設定して研究を進めます。

- 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

下図に、本計画の分担課題と分担者の役割を模式的に示します。

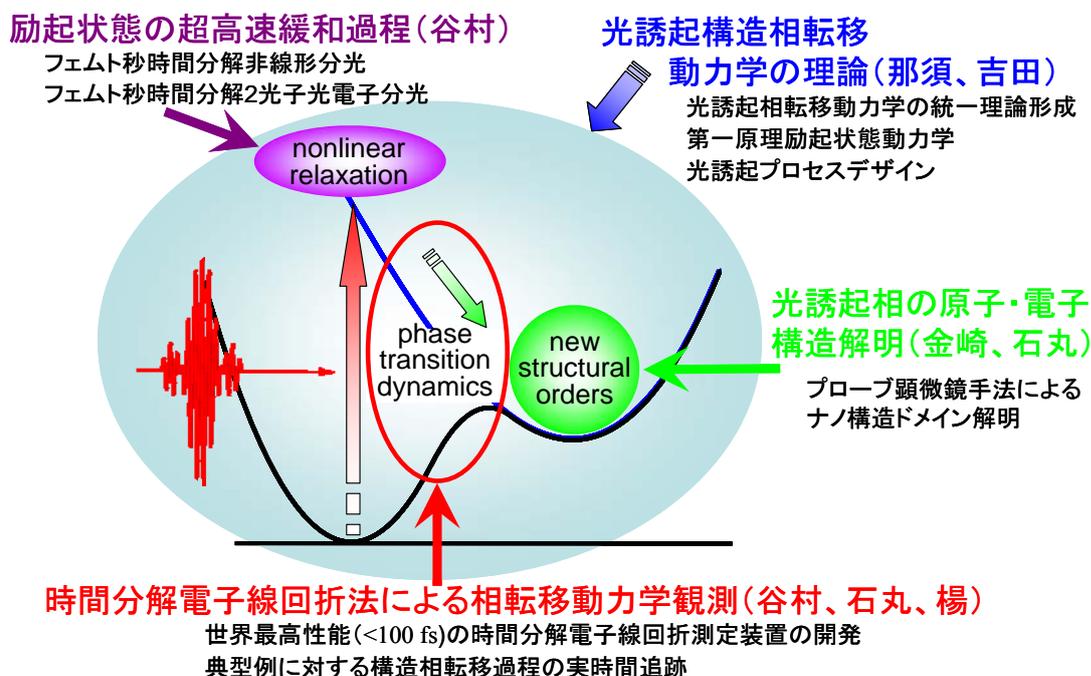


Fig. 2 本研究の分担課題と分担者の協力関係

## 平成 19 年度（2007 年）の研究組織

### 研究代表者

谷村 克己（大阪大学産業科学研究所 教授）工学博士  
研究統括、  
励起状態の超高速緩和過程の研究  
時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究

### 研究分担者

那須 奎一郎（高エネルギー加速器研究機構物質構造研究所 教授）理学博士  
光誘起構造相転移動力学の理論的研究  
吉田 博（大阪大学産業科学研究所 教授）理学博士  
光誘起構造相転移動力学の理論的研究  
金崎 順一（大阪大学産業科学研究所 准教授）博士(理学)  
光誘起相の原子構造の研究  
石丸 学（大阪大学産業科学研究所 准教授）博士(工学)  
光誘起相の原子構造の研究  
時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究  
楊 金峰（大阪大学産業科学研究所 准教授）理学博士  
励起状態の超高速緩和過程の研究

### 研究協力者

吉田 陽一（大阪大学産業科学研究所 教授）工学博士  
弘津 禎彦（大阪大学産業科学研究所 教授）工学博士  
新井 善博（日本電子株式会社）工学博士、  
松下 光英（日本電子株式会社）工学博士  
時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究に協力

### 研究支援者

大西 宏昌（構物質構造研究所 特任研究員）博士(理学)  
密度汎函数法によるグラファイトーダイヤモンド光誘起構造相転移に関する断熱ポテンシャル面の研究を支援  
成瀬 延康（大阪大学 特任研究員）工学博士  
時間分解電子線回折装置の開発と相転移動力学の研究を支援  
野澤幸代（大阪大学 特任事務職員）  
本研究の経理、庶務、広報等のすべての事務業務を担当

## 4. 研究推進計画

### はじめに

本研究計画においては、光誘起構造相転移動力学の全貌を、フェムト秒時間領域において直接的な構造的知見に基づいて明らかにする。それによって、未知の構造相を含む凝縮物質の多重安定性の解明とそれらの転移過程の動力学を微視的かつ統一的に解明する。

5年計画の基本方針として、①大型設備備品の購入と装置開発を初年度から開始して出来るだけ早期に終了させるとともに、②現有装置の改良・バージョンアップを進めつつ遂行可能な課題のを精力的に展開する事を目指す、の二点を設定した。それ以後の計画の概略としては、必要な装置導入によって研究内容の高度化・統一化を推進し、3年目をめどに、本課題に関係する一線級の外国人研究者を含む数十人規模の国際ワークショップを開催し、研究の進捗状況と世界的な研究の流れを中間的に総括し、最終年度までには、当初の目的以上の成果を達成して、本特別推進研究を成功裏に終了させる事を目指す。

以下に、今年度設定した研究推進計画を、5年間全体の中で位置づけながら、各分担課題ごとに記述する。

### 分担課題の計画

#### 1) 励起状態の超高速緩和過程の研究

光誘起構造相転移は、結晶の電子系励起が直接のトリガーとなって電子系・格子系の共同的協力効果が引き起こされ、巨視的スケールで構造・電子系秩序の転移が発生する現象である。この現象における特徴の一である**初期条件敏感性の解明は、相転移動力学の完全な理解に必須**の課題である。この解明には、超高速で進展する電子系・格子系相互作用のいずれの相互作用が相転移を誘起し、どのような相互作用がその阻害要因として機能するかを的確に把握することが必要である。その為には、励起波長・強度・偏光性などが異なる励起条件下での励起状態の動特性を、極限的時間分解能を有する手法を用いて、詳細かつ体系的に明らかにする事が重要な課題となる。本計画においては、機構解明に必要とする知見を、**高度な手法を適応して直接的に観察**し、仮定・近似を可能な限り排除した明確な実験事実を基礎として、光誘起構造相転移の統一的・微視的理解を達成することを目指す。

光誘起相転移研究をはじめ従来の超高速緩和現象の研究は、物質の誘電関数の変化

を高感度に検出する光学的手法を主武器として展開されていた。しかし、誘電関数変化には多くの競合・並存する相互作用・緩和過程が複雑に寄与し、着目する物理量の獲得・決定には、多くの仮定・近似を必要とする。本計画における励起状態の超高速緩和過程の研究では、まず、この制限を突破する。すなわち、励起された電子系の状態とその動力学を、電子分布関数の直接的測定によって評価できる光電子分光の手法を駆使する。

この戦略に基づき、平成 19 年度は、既存のフェムト秒時間分解 2 光子光電子分光装置（時間分解能 160fs）のバージョンアップを図りながら、最も良く研究されている代表的半導体である Si を試料として用い、この手法の有用性を実証する研究を展開する。その後、平成 20 年度に、超短パルスが発生可能なレーザー装置の導入、21 年度には、現有装置よりも角度・エネルギー分解能が 1 桁高い電子分光器を導入し、より短時間領域・高分解能領域の測定を通じて、電子励起状態の動特性に対する統一的理解を、直接的知見に立脚して進める。

光誘起構造相転移の代表的事例に対して、初期条件敏感性の起源を解明するためには、励起電子系のみならず光励起で同時に発生する価電子系正孔の動力学を研究可能にして、励起状態の動特性の全貌を解明することが重要な課題になる。この課題を達成し、同一励起条件下での相転移発生効率との比較検討を行い、初期条件敏感性の起源を解明する事を目指す。

## 2) 時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究

本計画の核心の一つとなる時間分解電子線回折装置の設計、構築、および実験的研究の推進体制としては、代表者谷村が統括しつつ、フェムト秒電子線源作成の十分な経験・実績を有する楊、高度な電子線回折像検出・解析技術を有する石丸が、電子線光学の専門家である日本電子（株）の新井善博博士、松下光英博士（いずれも研究協力者）の協力を得て、共同・協力して遂行する。実際の開発作業においては、多くの試作作業・調整作業と試行錯誤が想定される為、早急に研究支援者として博士研究員を雇用して進める。更に、電子線発生工学、電子顕微鏡学の専門家である、大阪大学産業科学研究所の吉田陽一教授、弘津禎彦教授にも助言・指導・協力をあおぎつつ、まず、世界最高性能の時間分解電子線回折装置の作成を目指す。

本研究の計画初期の段階においては、現在この分野の研究で世界的に用いられている電子エネルギー数 10 keV 程度の反射型電子線回折装置を試作し、その性能高度化を目指しつつ世界をリードする研究を展開する事を計画していた。しかし、時間分解電

子回折法を用いた超高速構造解析研究の世界的動向は予想以上に急速に展開されており、これら激烈な競争に打ち勝って世界に先駆けた実験的研究を遂行するためには、新たな戦略設定が必要であった。参考までに、2007年度に発表されたこの分野の論文を下に示す。

\*フェムト秒時間分解電子線回折法を用いた最近の研究（代表例）

- 1) Nonequilibrium Phase Transitions in Cuprates Observed by Ultrafast Electron Crystallography, Nuh Gedik, Ding-Shyue Yang, Gennady Logvenov, Ivan Bozovic, Ahmed H. Zewail, *Science*, **316**, 425 (2007).
- 2) 4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction, Peter Baum, Ding-Shyue Yang, Ahmed H. Zewail, *Science*, **318**, 788 (2007).
- 3) Prospects for electron imaging with ultrafast time resolution, Michael R. Armstrong, Bryan W. Reed Ben R. Torralva, and Nigel D. Browning, *Applied Physics Letters*, **90**, 114101 (2007).
- 4) Atomic-Scale Imaging in Real and Energy Space Developed in Ultrafast Electron Microscopy, Hyun Soon Park, J. Spencer Baskin, Oh-Hoon Kwon, and Ahmed H. Zewail, *Nano Letters*, **7**, 2545 (2007).
- 5) Four-Dimensional Imaging and Diffraction of Nanostructures during Phase Transitions, Vladimir A. Lobastov, Jonas Weissenrieder, Jau Tang, and Ahmed H. Zewail, *Nano Letters*, **7**, 2545 (2007).
- 6) Dynamics of Size-Selected Gold Nanoparticles Studied by Ultrafast Electron Nanocrystallography, Chong-Yu Ruan, Yoshie Murooka, Ramani K. Raman, and Ryan A. Murdick, *Nano Letters*, **7**, 1290 (2007).
- 7) Ultrafast electron crystallography. 1. Nonequilibrium dynamics of nanometer-scale structures, Ding-Shyue Yang, Nuh Gedik, and Ahmed H. Zewail, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4889 (2007).
- 8) Ultrafast electron crystallography. 2. Surface adsorbates of crystalline fatty acids and phospholipids, Marco T. Seidel, Songye Chen, and Ahmed H. Zewail, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 4920 (2007).
- 9) Ultrafast electron crystallography. 3. Theoretical Modeling of Structural Dynamics, Jau Tang, Ding-Shyue Yang, and Ahmed H. Zewail, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 8957 (2007).
- 10) Femtosecond electron diffraction: an atomic perspective of condensed phase dynamics, Jason R. Dwyer, Robert E. Jordan, Christoph T. Hebeisen, Maher Harb, Ralph Ernstorfer, Thibault Dartigalongue, and R. J. Dwayne Miller, *Journal of Modern Optics*, **54**, 905 (2007).

本特別推進研究のスタートと同時に、我々は、世界の時間分解電子回折装置の現状とその開発方向を全面的かつ仔細に検討し、我々が建設すべき装置の戦略として、

**時間分解能が100fs以下の超高速透過型電子回折装置の開発が不可欠**

との結論に達した。理由は以下のとおりである。

まず、現在実験的研究に使用されている数10 keVのパルス電子ビームを用いた反射型電子回折装置は、以下の深刻な諸問題の解決が原理的に困難である。

- 1) 空間電荷効果の為に発生可能な電子数がパルスあたり数千個に限定され、単一パルスによる回折像測定が不可能であって、非可逆的相転移過程に適応できない。
- 2) 空間電荷効果の存在の為に、100fsを切る超短時間の時間分解能が得られない。
- 3) 反射型回折パターン測定では多くの重要な格子配置変化が直接検出出来ない。

4) 近い将来のフェムト秒時間分解電子顕微鏡開発に大きな制限を与える。

これらの否定的制限は、エネルギーを数10 keVに限定している限り、装置の改良をもってしても克服できない。更に、すでに幾つかの研究が展開されている装置と同種の装置開発では世界最先端の研究を展開する事が容易ではない事、を考慮し、未だ世界的に実現されていない、**超短時間透過型電子回折装置の建設**を研究戦略の一つとして設定した。

そのために必要な開発研究課題としては、

- 1) 高性能超短電子線パルス発生を可能にするMeV電子源の開発
- 2) 相対論的領域の電子ビームの回折像測定を可能にする高精度レンズ機構を備えた回折装置の設計と建設、
- 3) 超高感度の高エネルギー電子の検出器の開発

という3つの大きな課題が発生する。多くの関連研究者・技術者との情報交換・討論を重ね、これらの課題が遂行可能であるとの確信を得て、本研究の最も主要な課題の一つとして位置付け、開発を開始した。

平成 19 年度はまず、上記 1) の電子源開発を先行させる事を目的とし、フェムト秒レーザーで発生する光電子を S バンドの R F で数 MeV にまで瞬時に加速し、相対論的効果による高性能エミッタンス性能を利用しつつ透過電子線回折像が形成可能なビーム特性を有する R F 電子銃の設計と製作、に取り組んだ。

それ以後の計画は、以下のとおりである。この電子源開発の進展状況に対応して、パルス電子線源の構造改良、短パルス化、更には、超高感度高エネルギー電子検出系の製作と高感度化を並行してすすめつつ、可能な限り早い時期に、**世界最高分解能の透過型電子回折装置作成**を目指して開発を進める。平成 20 年度の早い時期に、フェムト秒光電子発生用のレーザ装置の導入とともに、相対論的領域の電子ビームの回折像測定を可能にする高精度レンズ機構を備えた回折装置の試作を終え、平成 21 年度末には、システムとして完成させる。そして、平成 22 年以降は、この装置を活用して、擬 1 次元電荷移動誘起錯体の中性-イオン性相転移、グラファイト-ダイヤモンド相転移の超短時間分解による相転移動力学、その他の興味ある代表的系の光誘起構造相転移の研究を開始し、直接的な構造的知見を体系的に獲得する。

### 3) 光誘起相の原子構造の研究

光誘起構造相を原子レベルから明らかにするために、走査型プローブ顕微鏡を用いた構造決定のための研究を行う。この手法では、観測の時間分解能を犠牲にせざるを

得ないが、通常の光学的巨視的測定では検出不可能な、**ナノメートル領域の極微構造相を原子スケールで検出**できるという大きな特徴がある。光誘起構造相転移過程においては、核形成やドメイン成長などの動的な過程を解明することが必須であり、ナノメートル領域での原子構造変化の直接観察が極めて強力な手法となる。更に、試料の低温化によって、過渡的準安定相の長寿命化を図り、より広い範囲の測定を可能にするとともに、高温領域での研究をすすめ、光誘起構造相転移過程における **stochastic resonance** の効果と寄与を解明する。

初年度に、温度可変（40-2000K）の走査型プローブ顕微鏡装置を新たに導入し、研究を推進する。擬1次元電荷移動誘起錯体結晶の中性—イオン性相転移においては、試料温度の可変化は必須であり、また、グラファイト-ダイヤモンド転移においても、最終的に形成される相構造と相転移効率が初期構造の平衡温度に如何に依存するか、という重要な問題を研究できる。

平成20年度以降は、新たに導入する20fsの光パルスを生じ可能なレーザー装置を光誘起構造相転移発生用の励起源として駆使し、研究を展開して、励起状態発生の緩和動特性と相転移発生効率との相関を明らかにし、初期条件敏感性を構造的知見から補完するための研究を進める。

#### 4) 光誘起構造相転移動力学の理論的研究

光誘起構造相転移動力学の理解のためには、精密な実験結果と共に、**高度な理論的解析と概念的体系化が必須**である。光誘起グラファイト-ダイヤモンドを世界で初めて提唱した、第一原理計算によるマテリアルデザインを専門とする吉田と、光誘起相転移研究の理論的指導者である那須が、有機的協力によって推進する。

平成19年度においては、局所密度近似(LDA)を超えて、自己相互作用補正(SIC)を取り入れ、強く相互作用する電子系での励起状態下での第一原理分子動力学法を開発し、価電子帯励起下での原子移動の量子シミュレーションを行う。それ以後、励起する光に依存する分極方向と原子移動のナノダイナミクスを明らかにし、光誘起構造相転移による新機能のデザインと量子シミュレーションを展開する。

それと共に、光誘起相転移経路上で予想される種々の過渡的構造とその電子状態を、一貫した理論的方法で記述できる断熱的理論を確立し、ポテンシャル面の性質を微視的に解明する。その成果に立脚し、初期条件敏感性の起源を解明するため、径路積分型量子モンテ・カルロ法を用いてキャリアー散逸の量子力学的動力学計算を展開し、協力的格子系動力学の理論的解明を行う。

実験グループとの密接な連携によって、理論的予測→実験的検証→理論構築へのフィードバックを行い、有機的な研究の進展によって、光誘起構造相転移動力学の統一的理解を得る。

## 5. 今年度の研究成果の概要

研究初年度にあたる平成19年度の進捗状況は、ほぼ計画通りの進展を見せている。研究遂行に必須な新規装置の導入・開発としては、①既存の試料励起用の超短パルスフェムト秒レーザー装置（100fsを20fsへ）の導入のほか、フェムト秒時間分解2光子光電子分光装置（160fsを100fsへ）の短パルス化を進めた。一方、②本計画の核心の一つとなるフェムト秒時間分解電子回折装置の開発においては、100fsの超短パルス電子線発生を実現する電子銃の製作を終了し、また回折測定装置の設計を終了しており、来年度初期に導入する電子源励起用のフェムト秒レーザーと合わせ、早期に、世界最高の時間分解能を有する装置の完成を目指せる段階にある。また、③新規光誘起相の実証のために必要な温度可変走査型トンネル顕微鏡の導入も終了し、100～500Kの温度範囲で鮮明な表面原子像を測定可能な状態にまで調整を終えている。

現有装置（とそのバージョンアップ）による研究の遂行においても、着々と成果が生まれている。現在、その大部分は論文作成の過程もしくは投稿中であるが、そのいくつかは、すでに国際会議、国内学会などでの口頭発表として発信している。以下に、本研究の課題ごとに整理して、成果の概略を記載する。詳細は、巻末に添付した論文を参照していただきたい。

### 1) 励起状態の超高速緩和過程の研究

光誘起構造相転移の特徴である初期条件敏感性と非線形性の起源を明らかにする事は、その動力学解明において第一に重要な課題である。本研究では、4で述べたように、結晶の電子励起状態の動特性を直接的に検出するためには、光学的手法による誘電関数変化測定などの間接的方法ではなく、電子分布関数を時間分解的に直接測定できる光電子分光手法が、原理的にははるかに優れている。我々はこの観点に基づき、フェムト秒時間分解2光子光電子分光の手法に波長可変性を導入し、再生増幅装置を用いたレーザーシステムを用いた研究を展開してきた。

当初は、手法の有効性や緩和過程の特徴を明確にすることを目指して、今まで光学的手法によって精力的に研究されてきたSi表面および結晶中の超高速キャリア動力学の

解明を主とした研究を展開していた。しかし、2008年に、時間分解電子線回折を用いた研究によって Si においても電子系の高密度励起下で order-to-disorder 相転移が誘起されることが Phys. Rev. Lett 誌で報告され、Si のキャリア動力学の解明は、その相転移機構を解明するうえでも、極めて重要な意義を有するものとなっている。

現有する時間分解2光子光電子分光用のフェムト秒レーザー装置は、250kHzの繰り返し周波数をもつ再生増幅装置と光パラメトリック発振器が主武器であるが、取り出せるレーザーパルス時間幅が160fsという限界を有していた。この時間幅によって励起後300fs以内の緩和過程は、コヒーレントな2光子過程の共存によって隠され、重要な緩和の素過程が観測できなかった。

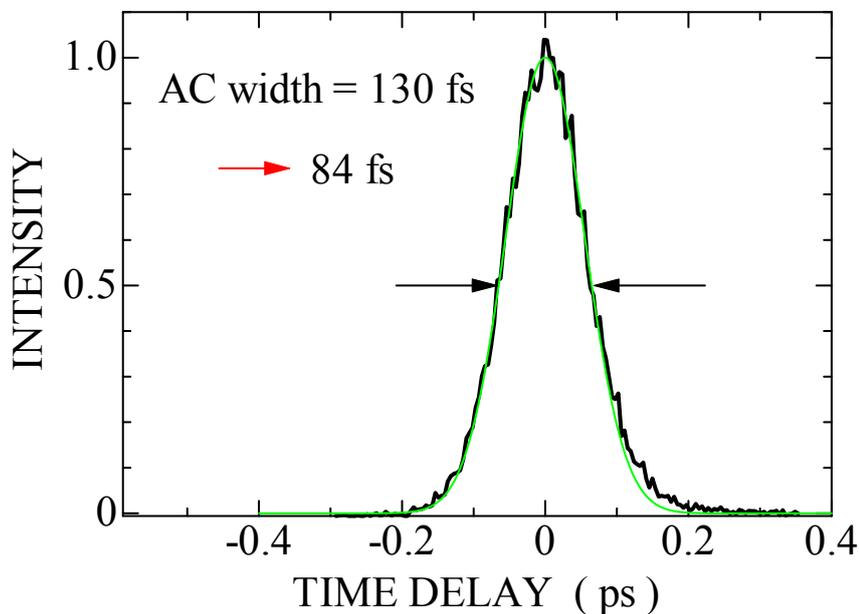


Fig.3 改良後の再生増幅されたレーザーパルスの自己相関波形

今年度は、その制限を必要最小限の装置のバージョンアップで改善するため、再生増幅装置内の光学部品の取り換え、短パルス化のためのパルスストレッチャー・コンプレッサーの導入を行い、パルス時間幅を100fs以下にすることを目指した。Fig. 3に、改良後の増幅されたレーザーパルスのオートコリレーション波形を示すが、この結果から、パルス幅が84fsに短縮されていることが明らかである。

このパルスの短縮によって、今まで測定限界であった測定が可能になったとともに、4倍高調波の発生が極めて容易になり、世界に先駆けて、価電子系正孔の緩和動力学研究が可能になっている。今年度の代表的な成果の概略を以下に記載する。

### ①シリコン伝導帯中でのホットエレクトロンのエネルギー緩和過程を直接観察

光子エネルギーが 2.3eV 以下の場合、Si の価電子系励起は、価電子帯から伝導帯 X valley への間接遷移が主要である。時間幅 90fs の励起光で結晶を励起したのちの光電子スペクトルを時間分解的に測定し、励起電子の緩和過程を研究した。

まず、いままで明確にされていなかった Si 伝導帯底 (CBM) を占有する電子からの光電子スペクトルを明確に観測し、その発生の機構を解明した。この内容はすでに Physical Review B に発表済みである。この CBM からの光電子スペクトルを励起後 100fs 程度の時間から時間分解的に観測することによって励起電子の intra-valley 散乱、エネルギー緩和過程を直接観測できる。Fig. 4 にその結果の一例を示す。スペクトル形状を高速で変化させながら、励起後 1ps 程度で格子系との平衡を達成した熱

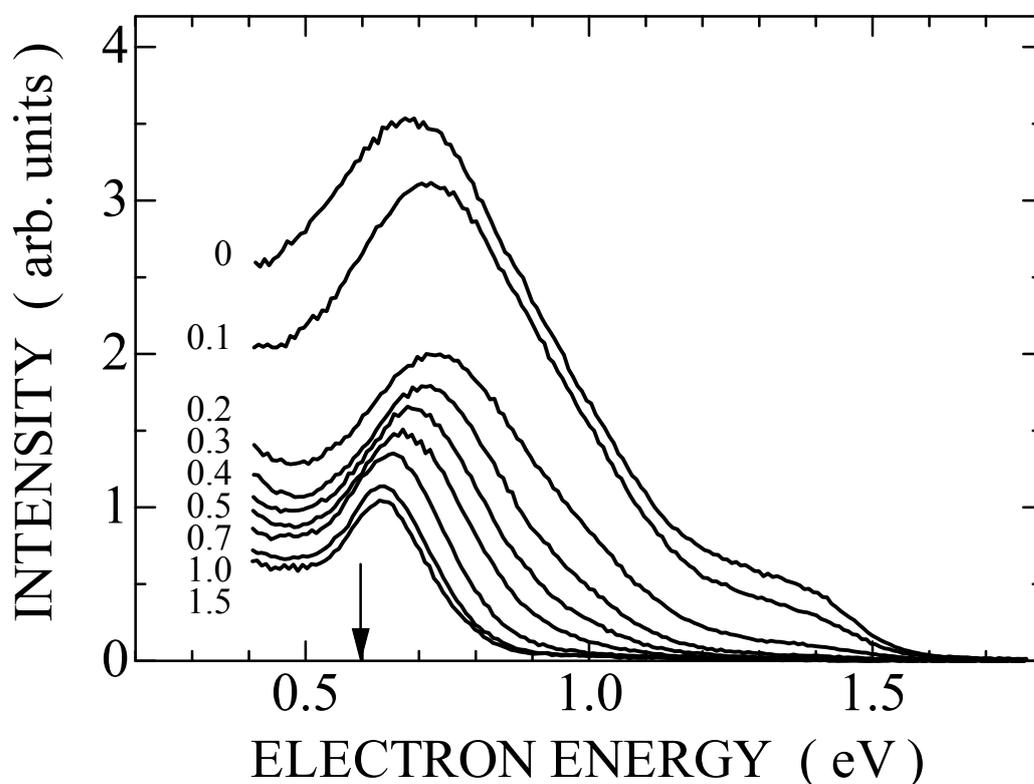


Fig.4 Si 結晶の伝導帯に分布した hot electron のエネルギー緩和過程を直接反映する光電子スペクトル変化

分布する電子の状態に緩和している様子が明らかである。詳細な解析から、

- 1) X valley へ励起された電子は 150fs 後には CBM へ緩和して電子温度が 2000K で特徴づけられる準平衡分布を形成する、
- 2) 150fs までの過程で、電子系に付与された電磁波エネルギーの 50%がすでに格子系に散逸する、
- 3) 準平衡分布した電子集団は、その後、240fs の時定数で特徴づけられるエネルギー

緩和を起し、1ps 程度の時間内に格子系との平衡を達成する、

4) そのエネルギー緩和過程で 75% 程度の電子が高速で表面電子系に遷移する、などの、重要な知見が得られた。

光電子スペクトルの時間分解測定と形状解析から、このような励起電子の緩和過程の直接的知見を得たのは、世界的に初めてであり、これらの結果は、現在推進中の系統的な励起波長依存性の結果とともに論文としてまとめ、早急に Physical Review Letters 誌に投稿する予定である。

## 2) 時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究

本計画の核心の一つとなるフェムト秒時間分解電子線回折装置は、超短電子線パル

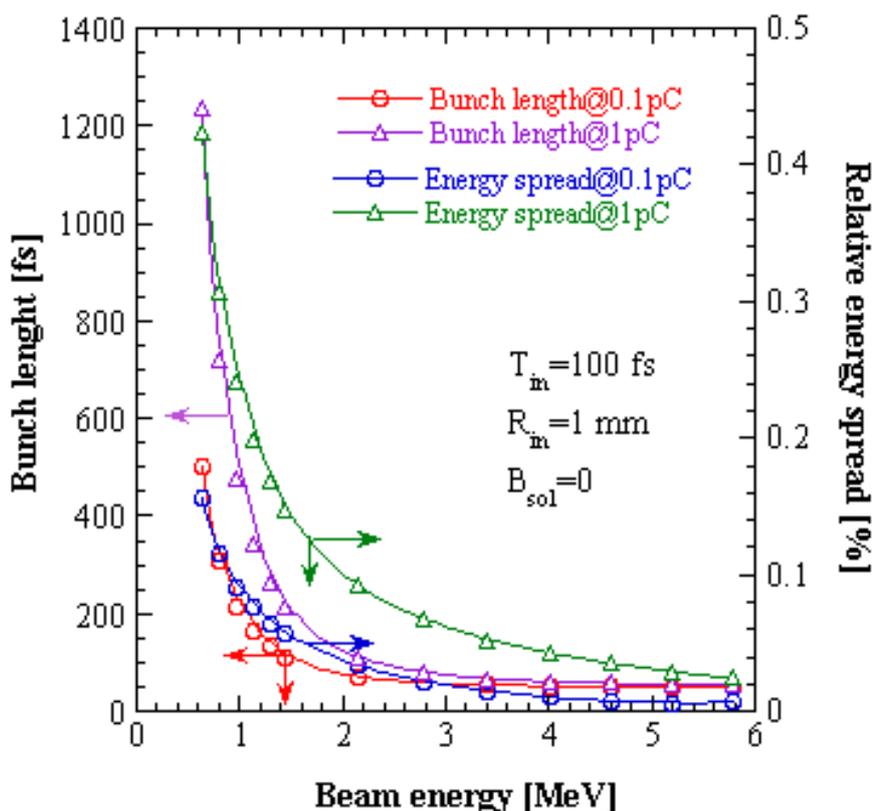


Fig.5 RF 電子銃の特性の加速電圧依存性

ス発生部、回折解析部、回折像検出部に大別される。このうち、電子線パルス発生部については、現在、今までの研究成果と技術改良に基づいて、世界最高性能を発揮できると十分に期待される試作品の作成を完了させた。Fig.5 に、このRF 電子銃の性能の模擬計算の結果を示す。かなり信頼性の高い計算結果であり、これによると、加速電圧が 2MeV の場合に、最も短いパルス幅 (<100 fs)、最も低いエミッタンス、

最小のエネルギーブレッド ( $\Delta E/E < 0.05\%$ ) が得られることがわかる。単一パルス中の電子数は、 $1 \times 10^6$  以上であり、現在欧米での主流である 30keV 程度の電子銃を用いた回折装置よりも 2桁以上高い値である。これによって、検出器の高感度化とあわせ、高精度の単一パルス測定が可能になると期待している。

平成19年度はまず、上記の電子源開発を先行させた。フォトカソード部本体は、高

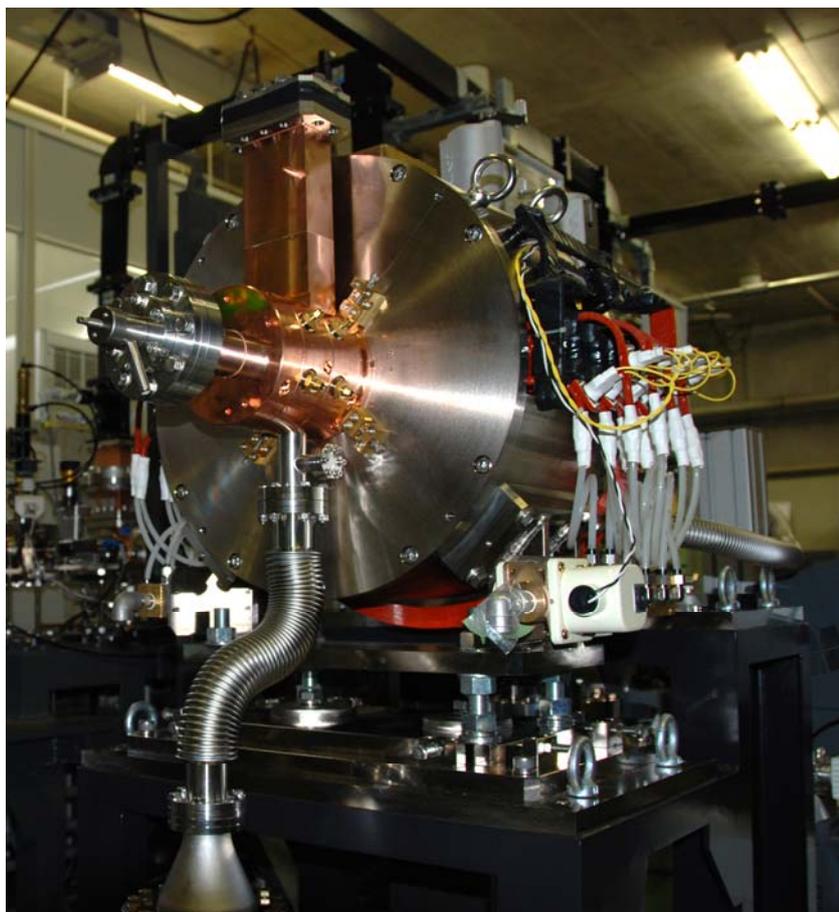


Fig.6 時間分解電子線回折測定用の RF 電子源

エネルギー加速器研究機構の浦川教授の協力を得て、同機構の試作工場において試作し、必要な超高真空ポンプ、ビームコリメーション用のマグネットを装着して、電子回折測定に特化したRF電子銃本体として完成させた。Fig. 6に、その電子銃の外観を示す。

このRF電子銃の特性評価のためには、フェムト秒光電子発生用のフェムト秒レーザー装置が必要であるが、現在は、産業科学研究所の吉田陽一教授の協力を得て、RF共振器部のagingも含めて、電子線発生テストを行っている。

構造相転移動力学の直接的観察の最有力手法としての時間分解電子線回折法は、アメリカ、カナダ、ドイツなどの諸国で、3-4年前から精力的な開発研究が展開され、現在、Nature、Science、Physical Review Lettersなどに世界最高峰の雑誌を飾る成果が発表され始めている。

しかし、我が国におけるこの分野の研究は、技術的にはかなり立ち遅れており、市販品等が皆無であるのはもちろん、装置作成上のノウハウさえ十分に蓄積されていないのが現状であった。更に、技術的には、相対論的領域にある電子ビームの回折測定装置は、世界的にもごく限られた開発例しかなく、多くの新たな技術的問題の解決が必要とされている。本計画スタート後この間、電子顕微鏡関連研究者や我が国の電子顕微鏡技術を蓄積しているの最高峰の一つである日本電子（株）等の技術者との、頻繁な多くの議論・模擬計算を展開し、ようやく回折部・検出部を含めた装置の設計が完了するにいたった。Fig.7 にその設計図を示す。現在急ピッチでの作成作業を依頼しており、平成20年度の7月中には回折装置の納入が現実のものとなりつつある。

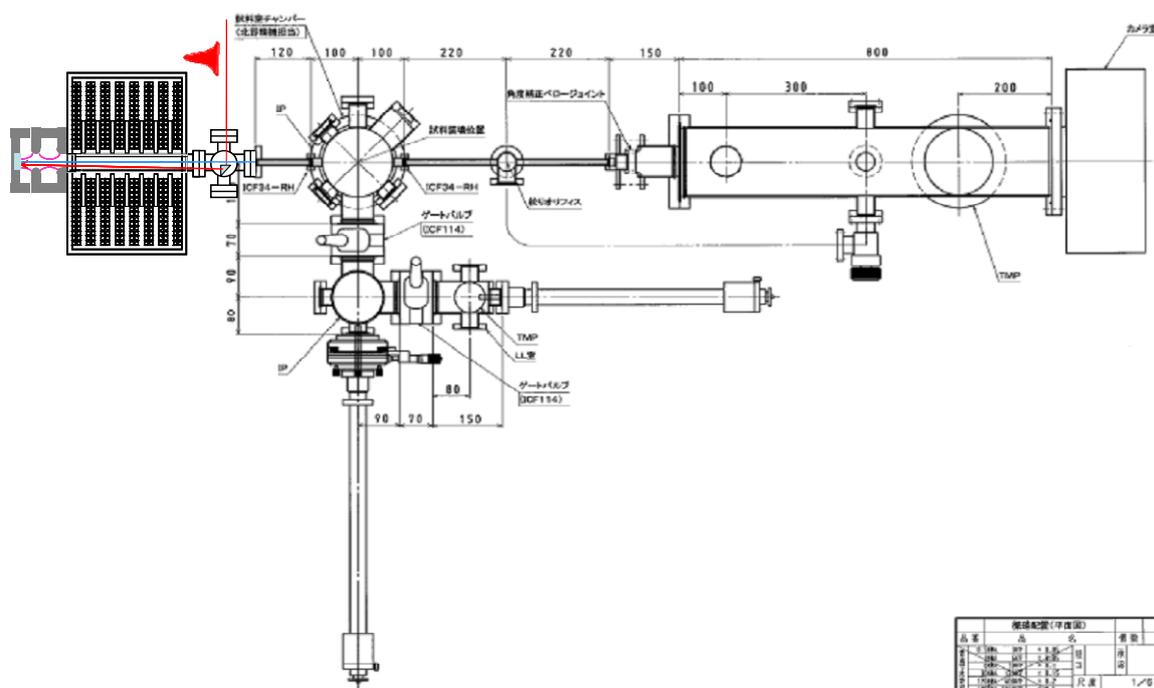


Fig.7 フェムト秒時間分解透過型電子回折測定装置の設計図

この本体の納入を待って、すでに完成しているフォトカソード部との連結させ、装置としての検証作業が開始できる。今後は、精力的に調整作業を行い、世界最高性能の装置を完成させて実験研究に取り組む。

更に、MeV 程度の高エネルギー電子の超高感度検出は、技術的な大きな問題である。このような高エネルギー電子を超高感度・高空間分解能で検出できる検出器は、市販

製品の中には無く、独自の開発が必要であった。我々は、この問題を、以下の二段階の方法で克服する計画で臨んだ。

第一は、いままで素粒子実験研究の分野で開発されてきた写真乾板を利用することである。原子核乾板では、MeV エネルギーを有する入射電子1個が確実に飛跡となって検出され、その黒化度から強度解析が可能である。名古屋大学素粒子実験グループ（丹羽グループ）は、ニュートリノ検出用に乾板技術を新たに開発・改善しており、写真乾板中の飛跡の3次元自動定量化解析を実現している。数度の技術的な打ち合わせや、国際研究集会での議論から、この写真乾板技術を用いれば、単位面積あたり  $10^3$  程度の電子を超高感度で検出・定量解析することが可能となる事がわかってきた。このグループとの共同研究を展開する事によって、現在まだ世界のどのグループも実現していない、非可逆過程の構造相転移研究にも適用可能な、「シングルショット・透過回折像測定・フェムト秒時間分解検出」が実現され、構造相転移動力学研究に大きなブレークスルーをもたらすものと期待される。現在は、乾板の自動操作を可能にするカメラ室を試作している段階である。

第二は、放射線発生の問題や検出素子のダメージの問題を克服する超高感度実時間型検出器の製作である。第一の原子核乾板の利用はデータの定量解析などのは最適の手法であるが、ビームの位置合わせやフェムト秒レーザと電子線パルスとの同期調整などの実際の実験条件設定には現実的に使えない。回折像の鮮明度や検出感度は写真乾板技術に劣るとしても、実時間測定が可能な検出器の作成は不可欠である。今後、超高压電子顕微鏡の専門家にも多くの重要な情報をいただき、早急に試作機の作成に取り組みたい。

### 3) 光誘起相の原子構造の研究

グラファイト表面をフェムト秒レーザーで励起した場合に発生する新奇な光誘起構造相の原子構造を解明する研究を、走査型トンネル顕微鏡を用いて精力的に展開した。この研究内容を更に発展させるため、今年度は、以下の二つの大型装置を導入した。

#### (1) ボルトオン温度可変型トンネル顕微鏡装置

本装置は、超高真空条件下で100Kから500Kの任意の温度でSTMモードの測定が

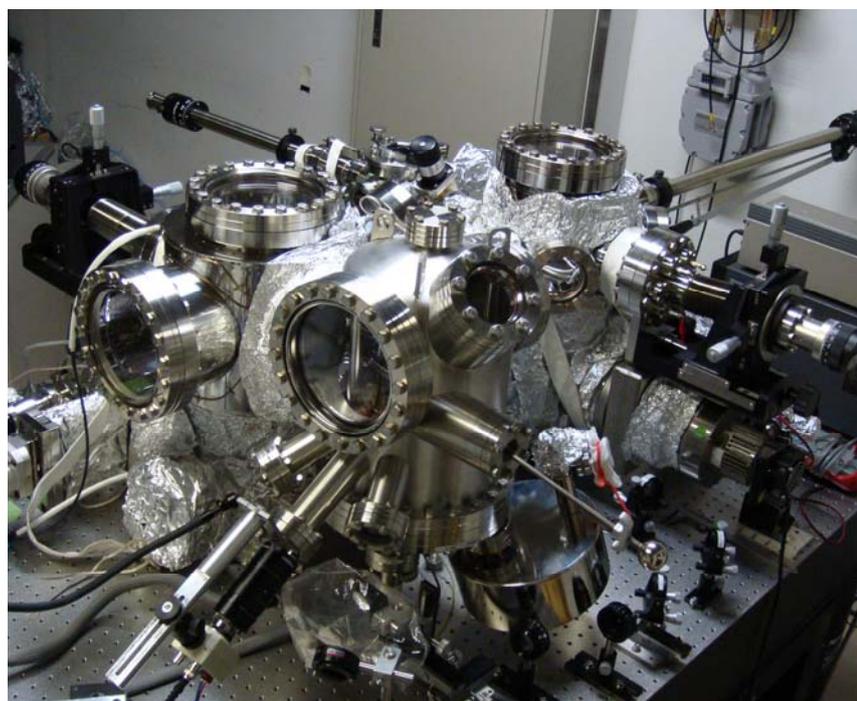


Fig.8 ボルトオン温度可変型トンネル顕微鏡装置

可能な装置であり、本研究の遂行には必須な装置である。装置の正常動作の条件として、低周波震動に対する厳しい制限があったため、既存の空気ダンパー除震システムを活用し、産業科学研究所の1F実験室に設置して震動条件をクリアした。Fig. 8に、本装置の概要を示す。

本研究遂行の為に、STMステージ上での光励起が可能な構造へとチャンバー部の改造を施し、現在は、試料表面の完全清浄化を遂行できる試料処理チャンバーとともに $10^{-11}$  torr台での測定が可能になっている。この性能確認として、低温、室温、および高温におけるSi(111)-(7x7)表面のSTM像を観察したが、いずれの温度でも、鮮明な原子像が測定可能であるまでに調整されている。

現在、光励起下で動的に発生する構造変化過程に対する温度の効果に対する微視的理解を得る目的で、フェムト秒レーザー励起下での表面構造変化の形態と効率に対する温度効果の測定を行っている。

## (2) 超短光パルス発生装置 (Non-collinear Optical Parametric Amplifier : NOPA)

結晶中に発生する電子励起状態の特性は、励起する光の波長のみならず、光パルスの時間幅によって大きく変化する。単色光では結晶の固有状態である単一のブロッホ波が励起されるのに対して、10fs程度の超短光パルス励起の場合は、運動量空間中の波束が生成され、そこから結晶固有状態集団への変遷が主要な緩和過程を形成する。それとともに、コヒーレントフォノンなどの量子光学現象も誘起される。光誘起相転移が、電子励起状態のいかなる緩和過程に支配されて発生し制御できるのかを解明するには、超短光パルスを、波長可変的に十分に強い強度で発生させる装置が必要不可欠である。

本装置 (Topas-White) は、120 fs の時間幅を有するフェムト秒チタンサファイヤレーザーを励起源とし、それによる非同軸光パラメトリック発振によって、450～1000nmの波長領域で、時間幅20fsのレーザーパルスを発生させる装置である。本装置を励起するフェムト秒レーザーは、パルスあたりのエネルギー、pointing、ビームモード等のビーム安定性が格段に優れたレーザーが必要であるが、本研究所所有の一体



Fig.9 超短レーザーパルス発生装置 (Non-collinear Optical Parametric Amplifier: NOPA)

型フェムト秒レーザー (Spectra Physics, Hurricane、本研究所川合研究室所有備品) を、川合教授の御好意によって貸与いただき、必要な修理・バージョンアップを施して、活用している。Fig. 9に本装置の概要を示す。装置はすでに調整を終え、所定の性能を満足し、現在は、超高真空チャンバー中の試料励起源として使用している。

これらの新規導入装置を活用しつつ、今年度は、今までの室温におけるグラファイト表面構造の変化のみならず、温度可変STMを活用し、低温 (90K) での励起誘起変化の研究も開始した。更に、表面励起のレーザーの波長を、第二高調波の領域にまで拡張した。最も重要な成果は、構造相転移の「前駆体」構造を検出したことである。

STM 観察によって確認されたグラファイト表面上の構造相転移がいかなる機構で発生するかを探る上で、新奇構造相の「核」、もしくは前駆構造が検出せれば、理解は飛躍的に進展する。那須の理論的考察からは、2枚のグラフェン層間の電荷移動遷移によって局所的にクーロン引力による歪みが発生し、その個所で  $sp^3$  結合が部分的に発生することが予想されている。

新たに導入した温度可変 STM 装置を用いて、低温で構造相転移の閾値近傍の強度で表面を照射し、その表面の構造変化を探索して、Fig. 10 に示すような A, B の二つの新しいイメージを発見した。(A) では 10 原子程度の集団が明るく観測され、一方 (B) では暗く観測される。これらは、

- 1) 弱励起領域でのみ発生する、
- 2) 表面上の原子配置に 1~2 サイトにおいてのみ 0.2A 程度の面内変位が発生しており、その方向は、関連の局所結合を安定化させる方向と一致している、

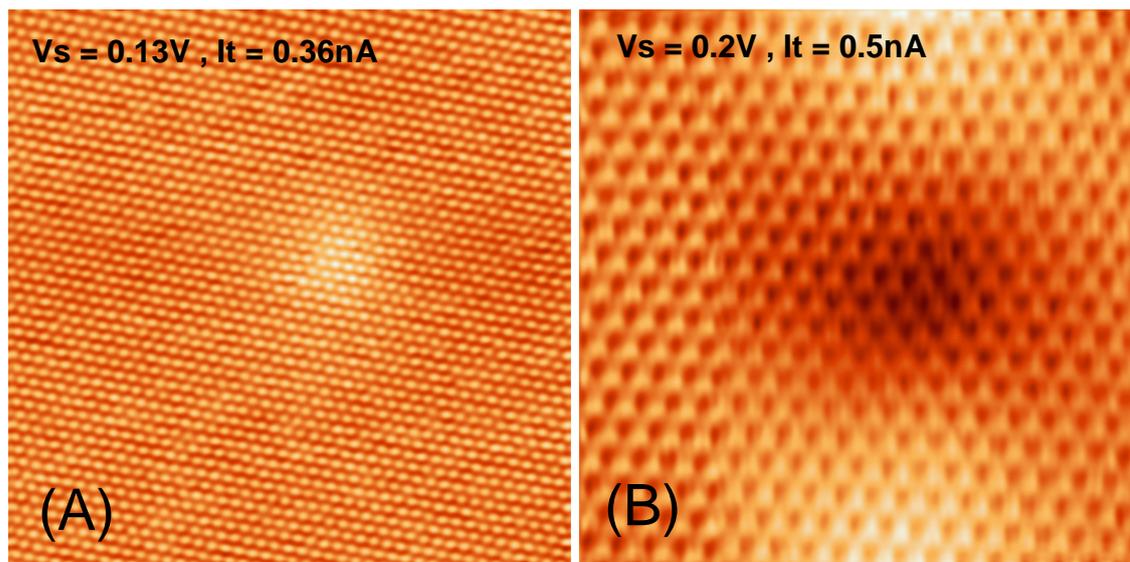


Fig.10 構造相転移を前駆体構造を示す STM 像

等の特徴を示している。また周辺のイメージコントラストの変化は、占有状態の状態密度変化に起因していることが判明したが、そのエネルギー位置と大きさは、那須グループによる局所的  $sp^3$  結合に対する LDA 計算の結果と、ほぼ一致している。これらの結果から、グラファイト表面の構造相転移に対する前駆体が検出されたと結論できる。実際、弱励起領域の繰り返し照射や、励起強度の増加によって、上記 A, B の構造は、我々が「ダイヤファイト」とよぶ光誘起新奇構造相へと変化していくことが確認されている。

#### 4) 光誘起構造相転移動力学の理論的研究

光誘起構造相転移動力学に関する理論的研究は、本研究期間中に主に3つの段階をへて進展させ、最終的には、非平衡開放系の量子多体系動力学の枠組みで体系的に記述することを目指す。研究初年度としては、グラファイト・ダイヤモンド転移を対象として取り扱い、二つの異なるアプローチで研究を展開した。

第一は、①光誘起相転移経路上で予想される種々の過渡的構造とその電子状態を、一貫した理論的方法で記述できる断熱的理論を確立し、ポテンシャル面の性質を微視的に解明する方向、そして第二は、②局所密度近似(LDA)を超えて、自己相互作用補正(SIC)を取り入れ、強く相互作用する電子系での励起状態下での第一原理分子動力学法を開発し、将来の価電子帯励起下での原子移動の量子シミュレーションの展開を目指す方向、である。

この理論的研究を推進するため、高速高精度数値計算用ワーク・ステーションを導入した。光誘起構造相転移過程においては、核形成、ドメイン形成、スピノードル分解、相分離等、さまざまな大きさのドメイン構造を研究対象とする必要がある。そのためには、多数原子集団の精密計算を高速に遂行する必要があり、このワークステーションはそのために必須のものである。現在これを活用して、グラファイト→ダイヤモンド相転移過程における断熱ポテンシャル面の計算を、①経験的ポテンシャル法を用いた大規模原子集団の研究、②第一原理手法に基づく精密計算手法による研究の両面から進めている。

以下、今年度の成果の概略の述べる。

##### ① 光誘起グラファイト・ダイヤモンド相転移における断熱ポテンシャル曲面の研究

まず、この非平衡相転移の初期過程を概念的に理解する事を目的として、今までの

実験結果と議論を基に、理論的試算を行う為の概念を明確にする。

グラファイト層面に垂直に偏光した可視光を照射すると、層間を跨ぐ電荷移動励起が発生し、その電子正孔間引力によって隣接する2層が接近するように歪み、局所的な層間 $\sigma$ 結合が形成される。この $\sigma$ 結合は、グラファイト面内の広い領域で層面に垂直な周期的な変形を誘起する。その結果、周囲の炭素間にも逐次的に層間 $\sigma$ 結合が増殖する。更に、この $\sigma$ 結合の増殖に併行して、層間でのズリ変形が発生し、グラファイト結晶構造のまま単に2層が接近しただけでは不可避である層間 $\sigma$ 結合の位相の不整合を自発的に修正し、安定な $sp^3$ 結合を持つダイヤモンド様の励起ナノ・ドメインが完成する。そして、結晶中の方々に出来たこのようなナノ・ドメインが、相互に連結・増殖し、潜在的な多重安定性と相俟って巨視的ダイヤモンド構造へと相転移する。

以上が、グラファイト・ダイヤモンド転移の初期過程に対する概念的仮説（仮説）である。この概念的仮説に基づいてグラファイト・ダイヤモンド転移の初期過程を理論的に研究する場合、まず、次の二つの問題：

- ①このような経路で相転移が誘起されるだけのenergeticsが合理的に計算できるか否か、
- ②電気の良導体である半金属グラファイト内で、正負の自由なキャリアーへの高速な散逸に抗して層間クーロン引力が引き金になりバックリング型変形が発生する確率がどの程度あるか、

に対する回答を得る必要がある。今年度はまず、第一の課題の解決の為に、光誘起相転移経路上で予想される種々の過渡的構造とその電子状態を、一貫した理論的方法で記述できる断熱的理論を確立し、ポテンシャル面の性質を解明した。

理論としては、密度汎関数法、及び、ブレナー流の半経験的ポテンシャル法を用いた。相転移の過渡的状態に現れる特殊な結合構造は幾つかあり、これを詳細に解明するには、化学結合の方向性を実効的に3体力、4体力として表現するブレナー理論の使用は不可欠である。又、実験結果によると、グラファイト中にダイヤモンド様のナノドメインが生成されており、グラファイトとダイヤモンドの境界での不整合エネルギーも的確に評価して、グラファイトからダイヤモンドへ至る経路上の最も低い障壁のエネルギーも正確に算出した。

以上の考察に基づき、Fig.11に示すようなグラファイト層間で $\sigma$ 結合を形成する為の変形を仮定して計算を実行した。まず10000個の炭素原子を取り扱って計算した結果をFig.12に示す。この結果によれば、2つの構造相を隔てるポテンシャルバリアー

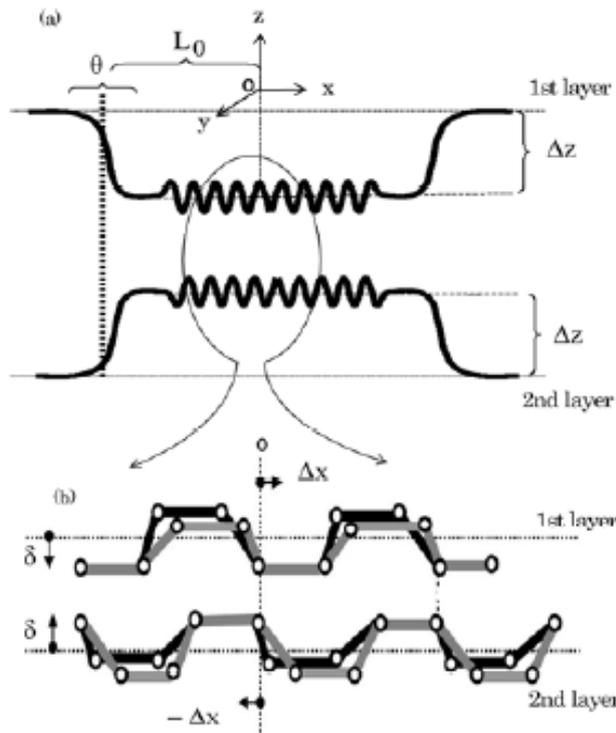


Fig.11 断熱ポテンシャルの格子変形の模式図、 $L_0$ ,  $\theta$ ,  $\Delta z$ ,  $\delta$ ,  $\Delta x$  は、それぞれ、ドメインの半径、ドメイン幅、ドメインの深さ、バックリングの振幅、ズリ変形。

は1.6eV程度であり、準安定なダイヤモンド様ドメインは、0.5eV程度グラファイトより上にあるに過ぎない。この計算で得られた準安定構造のモデルをFig.14に示す。

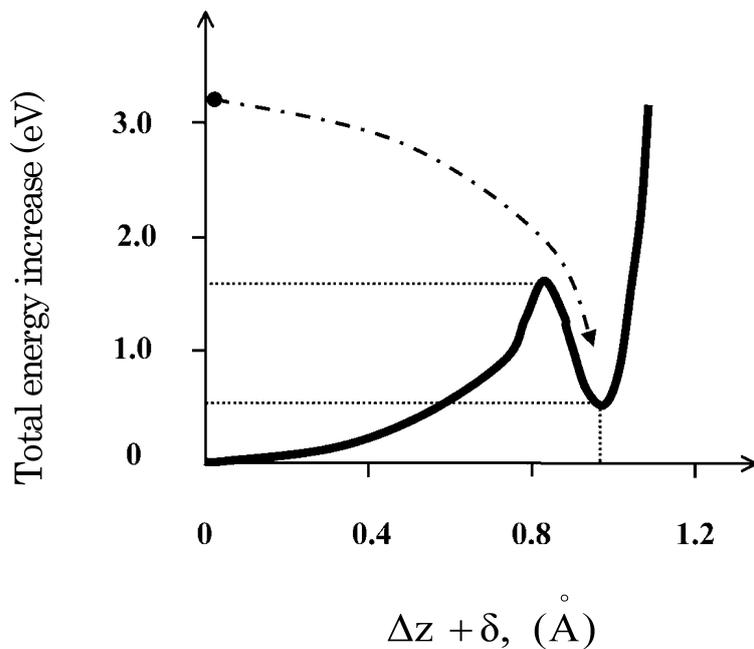


Fig.12. グラファイト結晶中で形成される準安定構造への断熱ポテンシャル曲線

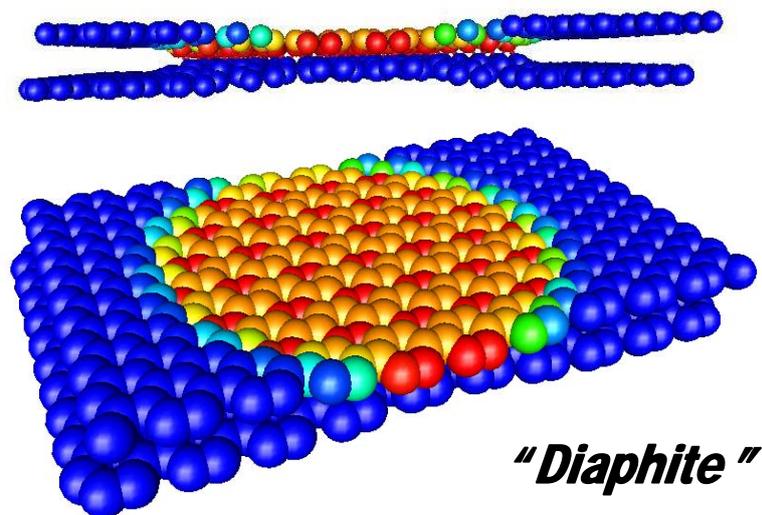


Fig.13 グラファイト結晶中で形成される準安定構造の模式図

以上の成果を更に発展さすべく、今後は、より大きなクラスターに対する計算を実行するとともに、第一原理計算手法に基づく研究を展開する。

## ② 自己相互作用補正をとりいれた光誘起構造相転移第一原理分子動力学手法の開発

従来の密度汎関数法のみを用いて、励起状態を取り入れた第一原理分子動力学計算を行うことは不可能である。それを実現するために、自己相互作用補正をとりいれた局所密度汎関数法を開発した。

まず、その効果を実証するため、試行的に既存の第一原理計算プログラムにを用いて強相関電子系における電子状態の計算を行い、光電子分光実験において局所密度近似汎関数法と光電子分光実験データとの局在準位の不一致が、この方法によってどこまで改善されるかを検討した。その結果、今回開発した自己相互作用補正をとりいれた局所密度汎関数法によって、光電子分光実験を定量的に予測できることが判明した。

この第一原理計算によって、バンドギャップやイオン化エネルギー、遷移確率、遷移エネルギーなどの励起状態に関する物理量について定量的に算出される。以上から、自己相互作用補正をとりいれた第一原理計算手法を開発することに成功した。

今後は、自己相互作用補正をとりいれた局所密度汎関数法を第一原理分子動力学法に適用し、電子励起原子移動過程、および光誘起構造相転移の理論的研究を進める。

以上記載した今年度の成果は、本研究に関する代表的なトピックを概説したものであり、今年度に展開した研究内容は、光誘起構造相転移動力学の解明に密接に関係する、より広い範囲にわたっている。たとえば、

- 1) 構造相転移には限定されない電子的・磁気的光誘起相転移現象における核形成過程の非線形性に関する研究、
- 2) 構造相転移には至らない光誘起構造変化現象の機構解明に関する研究、
- 3) 熱誘起構造相転移現象に対する電子顕微鏡技術を駆使した原子分解能での直接観察に関する研究、
- 4) 超短電子線パルス発生に関する技術的諸課題に関する研究、

などである。これらの幅広い研究が本特別推進研究の目標達成に必要な構成要素であることは論をまたない。今年度の成果として直接説明することはできなかったが、これら研究成果の詳細については、添付の発表論文別刷りを参照していただければ幸いである。

## 6. 今年度における発表論文リスト

- 1) Identification of the conduction-band photoemission in time-resolved two-photon photoemission spectroscopy of Si surfaces,  
T. Ichibayashi and K. Tanimura, Phys. Rev. B **75**, 235327-1-6 (2007)
- 2) Electronic bond rupture of Si atoms on Si(111)-(2x1) induced by valence excitation,  
E. Inami and K. Tanimura, Phys. Rev. B **76**, 035311-1-11 (2007)
- 3) Excitation-induced atomic desorption and structural instability of III-V compound semiconductor surfaces,  
K. Tanimura and J. Kanasaki, Surf. Sci., in press (2008)
- 4) Electronic properties and electron dynamics on the Si(001)-(2x1) surface with C-defects,  
S. Tanaka and K. Tanimura, Phys. Rev. B **77**, 195323-1-8 (2008)
- 5) Fermi-level dependent morphology in photoinduced bond breaking on (110) surfaces of III-V semiconductors, J. Kanasaki, E. Inami, and K. Tanimura, Surf. Sci. **601**, 2367-2372 (2007)
- 6) Scanning tunneling microscopy study on hydrogen removal from Si (001)2x1:H surface excited with low-energy electron beams,  
J. Kanasaki, K. Ichihashi, and K. Tanimura, Surf. Sci. **602**, 1322-1327 (2008)
- 7) Coherent dynamics of photo-induced nucleation processes,  
Kunio Ishida and Keiichiro Nasu, Phys. Rev. B **76**, 014302-1-7 (2007)
- 8) Sextic anharmonicity and ferroelectric domains in photoexcited SrTiO<sub>3</sub> at low temperatures,  
Yu Qiu, Keiichiro Nasu and Chang-qin Wu, New J. of Physics **9**, 320-1-8 (2007)
- 9) Nonquasiparticle behavior in momentum-dependent spectral functions of the many-electron Frohlich model,  
H. Zheng and K. Nasu, Phys. Rev. B **75**, 104301-1-8 (2007)
- 10) Multi-fractal analysis of photo-induced cooperative phenomena,  
Kunio Ishida and Keiichiro Nasu, J. Phys. C: Condens. Matter **20**, 025212-1-5 (2008)
- 11) Coexistence of localization and itineracy of electrons in boron-doped diamond,  
Jifeng Yu, Kai Ji, Chang qin Wu, and Keiichiro Nasu, Phys. Rev. B **77**, 045207-1-5 (2008)
- 12) Nonlinearity in the dynamics of photoinduced nucleation process,  
Kunio Ishida and Keiichiro Nasu, Phys. Rev. Lett. **100**, 116403-1-4 (2008)

- 13) Nano-scale  $sp^2$ - $sp^3$  conversion by visible lights irradiation and photoinduced phase transitions,  
L. Radosinski, K. Nasu, J. Kanazaki, K. Tanimura, A. Radosz and T. Luty  
“Molecular electronic and related materials-Control and probe with light”,  
edited by T. Naito, in press (2008)
- 14) Ab initio study for site symmetry of phosphorus-doped diamond,  
N. Orita, T. Nishimatsu, and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 315-317 (2007)
- 15) High-pressure properties and phase diagram of boron,  
K. Shirai, A. Masago, H. Katayama-Yoshida, Physica Status Solidi **b244**, 303-308 (2007)
- 16) Ab initio materials design for transparent-conducting-oxide-based new-functional materials,  
H. Katayama-Yoshida, K. Sato, H. Kizaki, H. Funashima, I. Hamada, T. Fukushima, V. A. Dinh, and M. Toyoda, Appl. Phys. A **89**, 19-27 (2007)
- 17) Control of impurity diffusion in silicon by IR laser excitation,  
K. Shirai, H. Yamaguchi and H. Katayama-Yoshida\*, J. Phys.: Condens. Matter **19**,  
365207-1-5 (2007)
- 18) Ion-beam-induced phase transformations in  $d$ - $Sc_4Zr_3O_{12}$ ,  
M. Ishimaru, Y. Hirotsu, M. Tang, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus, J. Appl. Phys. **102**,  
063532-1-7 (2007)
- 19) Formation processes of iron silicide nanoparticles studied by *ex situ* and *in situ* transmission electron microscopy,  
J. H. Won, A. Kovács, M. Naito, M. Ishimaru, and Y. Hirotsu, J. Appl. Phys. **102**, 103512-1-7 (2007)
- 20) Temperature dependence of electron-beam induced effects in amorphous apatite,  
I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and M. Higuchi,  
Nucl. Instr. and Methods, B, in press (2008)
- 21) Compositional analyses of ion-irradiation-induced phases in  $d$ - $Sc_4Zr_3O_{12}$ ,  
K. E. Sickafus, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, I. O. Usov, J. A. Valdez, P. Hosemann, A. L. Johnson, and H. T. Thao, Nucl. Instr. and Methods, B **266**, 3037-3042 (2008)
- 22) Bunch Length Measurement using Spectral Width of Monochromatic Synchrotron Radiation,  
A. Ogata, T. Kondoh, J. Yang, A. Yoshida and Y. Yoshida, Nucl. Instr. and Meth. **A578**,  
348-350 (2007)
- 23) LWFA of Atto-Second Bunches for Pulse Radiolysis,  
A. Ogata, T. Kondoh, J. Yang, A. Yoshida and Y. Yoshida, Int. J. Modern. Phys. **21**, 447-458 (2007)
- 24) Dynamic Optical Modulation of Electron Beam on a Photocathode RF Gun toward the Intensity Modulated Radiation Therapy (IMRT),  
T. Kondoh, H. Kashima, J. Yang, Y. Yoshida, S. Tagawa, Radiat. Phys. Chem., in press (2008)