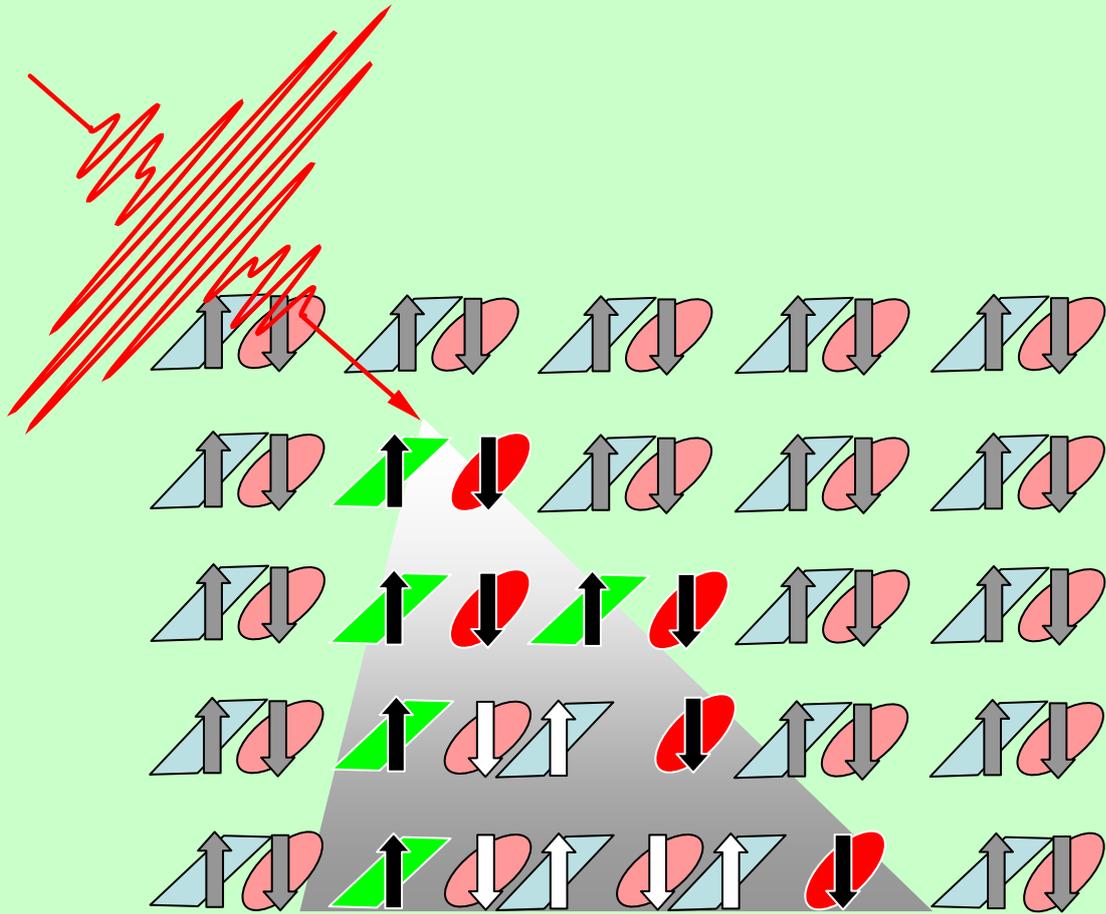


特別推進研究（科学研究費補助金）

# 光誘起構造相転移動力学の研究

その歩み(III)

(2009 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. 本研究の主要な特色と独創性	4
3. 本研究の推進体制	5
4. 今年度の研究成果の概要	9
1) 励起状態の超高速緩和過程の研究	9
2) 時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究	13
3) 光誘起相の原子構造の研究	15
4) 光誘起構造相転移動力学の理論的研究	19
7. 今年度における研究業績	24

## 資 料

平成 21 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遙かに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

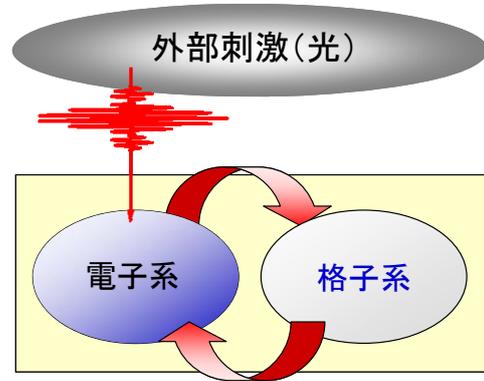
## 光誘起構造相転移

### 外部刺激による非平衡相転移

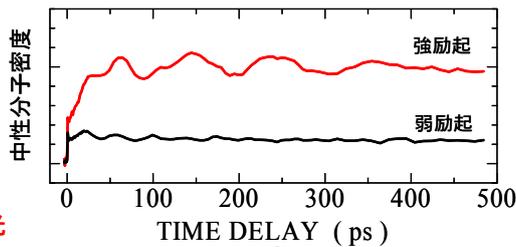
- ⇒ 電子状態を選択的・制御的に変化(励起)
- ⇒ 後続する相転移素過程を分解・抽出・追跡!

#### 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)



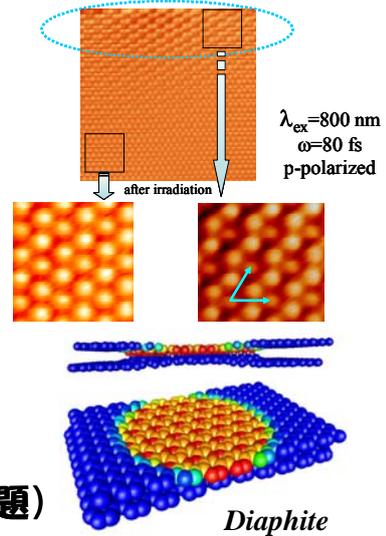
フェムト秒光パルス



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)

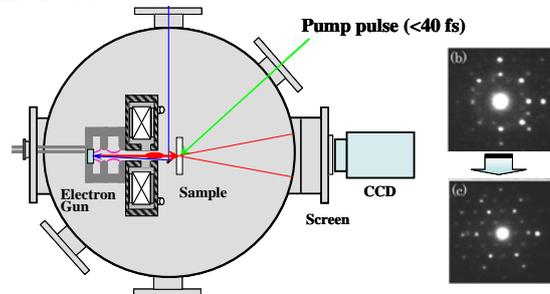
### グラファイト・ダイヤモンド相転移 STMによる検証



Diaphite

## 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:  $5 \times 10^6$ /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的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の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. 本研究の主要な特色と独創性

本研究は、以下の諸点を特色とする独創性の高い内容から構成されています。

### (1) 光誘起構造相転移動力学のフェムト秒時間領域における直接的な実時間追跡

新たに、 $10^{-13}$ 秒以下の時間分解能を有する時間分解電子回折法を開発・適用して構造変化に関する直接的な実験的知見を獲得します。現在用いられている軌道放射光とレーザーを同期させた時間分解X線回折法の時間分解能の限界が50psであるのに対し、この手法は、それよりも**3桁短い超高速時間分解能**を有するとともに、X線に比べて3桁以上相互作用が強い電子ビームを回折源とすることによって、極めて高感度かつ高精度の構造的知見が獲得できます。従って、用いる研究手法に大きな特色があると同時に、獲得される実験的知見もきわめて先駆的かつ独創的な内容になります。

### (2) 可視光で誘起するグラファイト-ダイヤモンド相転移の研究

研究対象として、固体の結合様式変化として中性—イオン性結合変換で特徴付けられる擬1次元電荷移動有機錯体の光誘起相転移とともに、共有性  $sp^2$ — $sp^3$  結合変換で特徴付けられる光誘起グラファイト-ダイヤモンド相転移を研究対象とします。後者は、本特別推進研究関連研究者の最近の実験的研究途と理論的研究の有機的共同の成果に基づくものであり、発生したダイヤモンド構造は、**熱力学的に発生する構造とは異なる光励起に固有な新奇構造相 (Diaphite 相)** である。その生成過程の動力学の解明と物性評価は本研究計画の主要部分を構成していますが、実験的に確認された光誘起に固有な相創製の初めての例であり、きわめて独創性に富む内容を含むものとなります。

### (3) 走査型プローブ顕微鏡による原子レベルでの相構造解析

最近のナノテクノロジーの展開によって明らかにされているように、新規かつ高度な量子機能を含む物性は、ナノメートル領域の物質系で顕在化する 경우가極めて多くなっています。その解明には、詳細な原子レベルでの構造的知見が必須である事は言うまでもありません。今までの光誘起構造相転移研究においては、光誘起相を原子レベルで直接的かつ明確に特徴付けた例は極めて限られています。本研究では、ナノメートル領域での構造決定手法として、走査型プローブ顕微鏡を用います。これによって、巨視的物性量の測定では検出不可能な微小領域の構造相に関しても明確な構造決定が可能であり、極めて有力・かつ独創的な手法になります。

一般に、構造相転移動力学においては、核形成、自己増殖による有限サイズのドメインへの成長、スピノーダル分解、相共存などの多彩な構造的特徴を有する段階の動

力学的変遷がその機構を支配します。従って、ナノメートル領域での精密な構造決定を可能にする走査型プローブ顕微鏡は、極めて有力な研究手法のひとつになります。

#### (4) 実験と理論の密接な有機的協力

上記の実験的研究と、励起状態第一原理分子動力学的手法による協力的動力学の解析とデザイン、モデルハミルトニアン of 厳密解に立脚した統一理論構築と一般化を、有機的に結合させ研究を推進します。新たに獲得された実験的知見の物理的意義を理論的に解明して次の課題を理論的に提起するとともに、理論から予測される結果を実験的に検証して理論的手法の妥当性を検証し、次への展開への契機とします。このような理論的研究と実験的研究の有機的協力は、新しい学問領域を形成していくときには必要不可欠であり、本研究では、その協力を最大限に発揮して研究を推進していきます。

### 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

これらの本計画における分担課題の相互関係と分担者の役割を、Fig. 1 に模式的に示します。

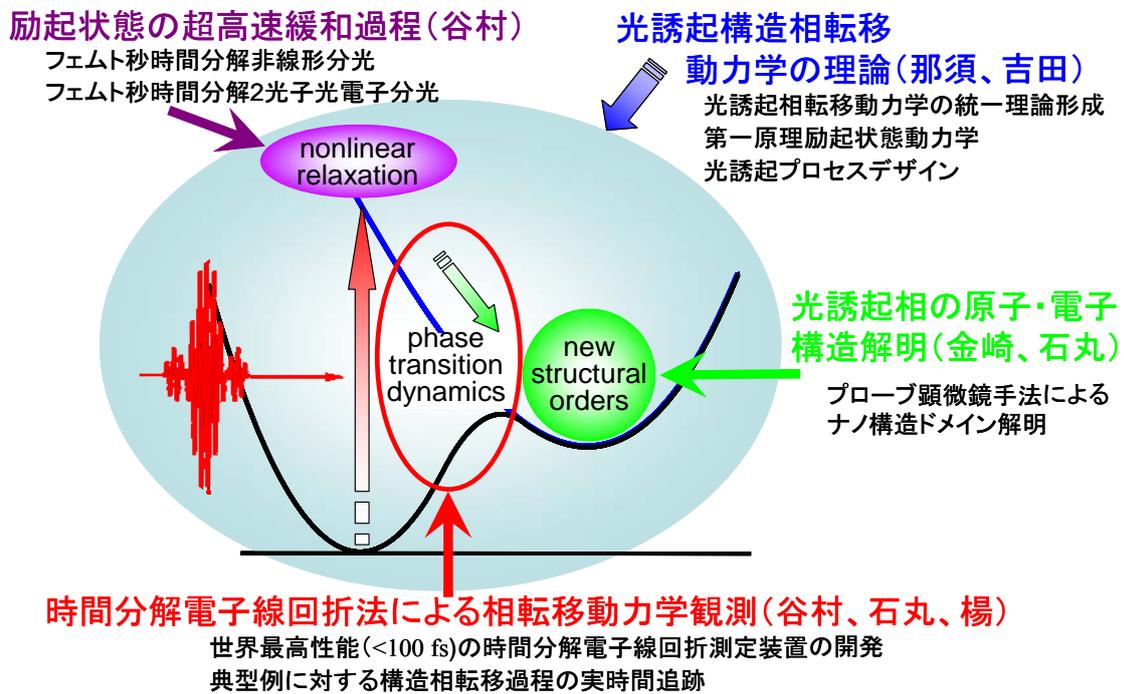


Fig. 1 本研究における分担課題と研究者の分担および協力関係

以上の分担課題を有機的に遂行する事によって

- ①多粒子系の集団的協力現象による新秩序形成過程に対する本質的理解の達成、
- ②光誘起に固有な秩序相の予測・発見による新物質相開拓、

という、極めて独創的内容を有する学術的成果が達成でき、新たなパラダイムを確立して物性物理学における大きなインパクトを与えると共に、従来の熱力学的・平衡的条件変化では到達しえなかった、新たな物質相の発見とその物性応用開拓に道を拓きます。

## 平成 21 年度（2009 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（大阪大学基礎工学研究科 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  
時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究

### 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  
時間分解電子線回折装置の開発に協力  
弘津 禎彦（大阪大学産業科学研究所 名誉教授）工学博士  
時間分解電子線回折装置の開発に協力  
新井 善博（日本電子株式会社）工学博士、  
時間分解電子線回折装置の開発に協力  
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装置の開発に協力  
稲見 栄一（大阪大学産業科学研究所 助教）博士（工学）

光誘起相の原子構造の研究に協力  
成瀬 延康（大阪大学産業科学研究所 助教）博士（工学）  
時間分解電子線回折装置の開発と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  
西岡 圭太（構物質構造研究所 特任研究員）博士(理学)  
光誘起構造相転移動力学の理論的研究を支援  
室岡 義栄（大阪大学 特任研究員）Ph. D  
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  
Gilberto Teobaldi（大阪大学 特任研究員）Ph. D（平成 21 年 4 月から）  
光誘起構造相転移動力学の理論的研究を支援

野澤 幸代（大阪大学 特任事務職員）：2010 年 1 月まで  
清水実佐子（大阪大学 特任事務職員）：2010 年 1 月から  
本研究の経理、庶務、広報等の事務業務を担当

## 4. 今年度の研究成果の概要

研究 3 年目にあたる今年度も、代表者・分担者の努力と有機的な協力によって、着実に多くの重要な成果を挙げている。以下に、各分担課題ごとに代表的な成果の概要を記す。

### 1) 励起状態の超高速緩和過程の研究

#### ① 運動量・エネルギー同時検出電子分析器の導入

今年度のこの課題の特徴の一つは、光誘起構造相転移をトリガする励起電子状態の超高速緩和過程の研究に対して、時間分解光電子分光法が極めて直接的かつ貴重な知見をもたらす事に鑑み、新たな電子分析器を導入した事である。この分析器は、基本的には半球面型静電分析器であるが、二次元検出器を検出部に取り付け、放出電子の表面平行運動量とエネルギーを同時検出する事ができる。光生成された励起電子系

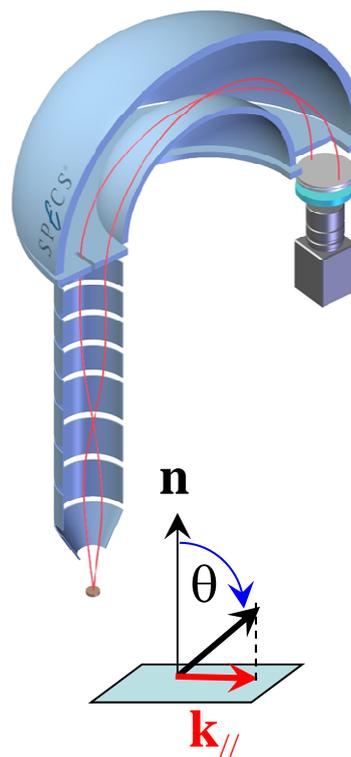
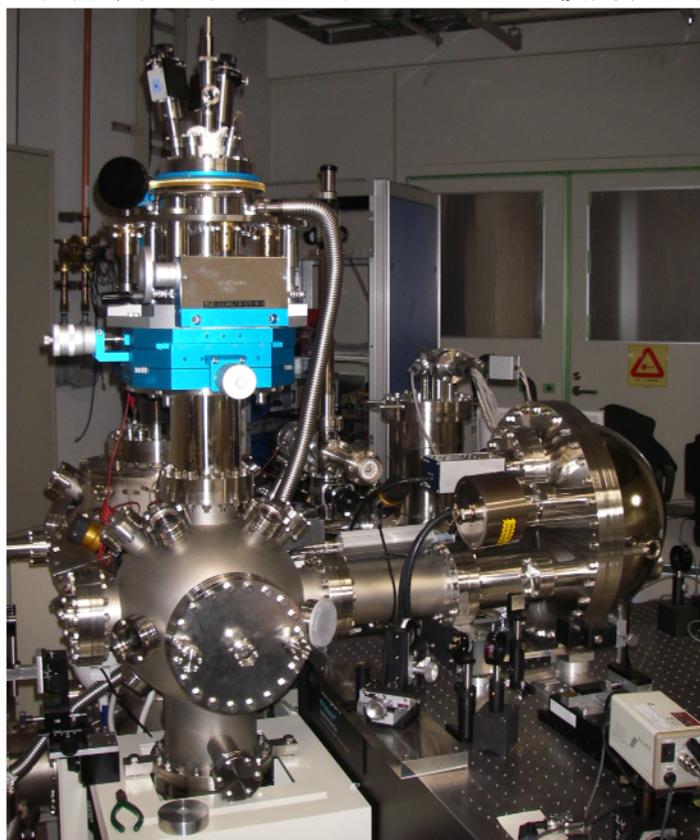


Fig. 2 2次元検出器を設置した電子アナライザー

ともにフェムト秒パルス励起後 1ps 以内に終了する過程であり、その詳細な把握は、構造相転移をトリガする電子的状態の決定に極めて重要である。従来の半球面型静電

分析器は、特定の方向に放出される電子のエネルギー分布のみが測定可能であったために、運動量空間の情報を得るためには、試料の角度（もしくは検出器の角度）を回転させながら各放出角度に対するエネルギー分析を行う必要があった。

一方、新たに導入した分析器（ドイツ SPECS 社製 PHOIBOS-100）は、静電分析器の出口スリットを開放し、そこに 2 次元検出器を設置する事によって、放出角（運動量）とエネルギーを同時測定できるように設計・製作されたものである。導入した分析器を、x, y, z, の 3 軸と 2 方向回転が可能な試料マニピレータ（90 K までの冷却が可能）を設置した、 $\mu$ メタル製の超高真空チャンバーにとりつけた実際の測定装置の概要を Fig. 2 に示す。

通常、二次元検出器としては、マイクロチャンネルプレートで増幅されたパルス電子を蛍光スクリーンで光情報に変換し、それを CCD カメラで撮像する方法が一般的であったが、その方法では、蛍光スクリーンと CCD カメラの光学結像の不完全さによる各素子間の「滲み込み」が避けられない。我々は、この効果による検出分解能の低下を避けるため、検出器として delay-line detector を採用することにした。この素子は、2 方向 1024 channel の 2 次元グリッドを有し、各グリッドを電子が通過する際の縦横双方の時間情報から二次元内の位置を決定する機構で空間分析を行い、完全な counting mode で作動する。この検出器の空間分解能と CCD 検出器の分解能を比較した結果を Fig. 3 に示す。ピークとボトムのコントラストの違いが歴然である。

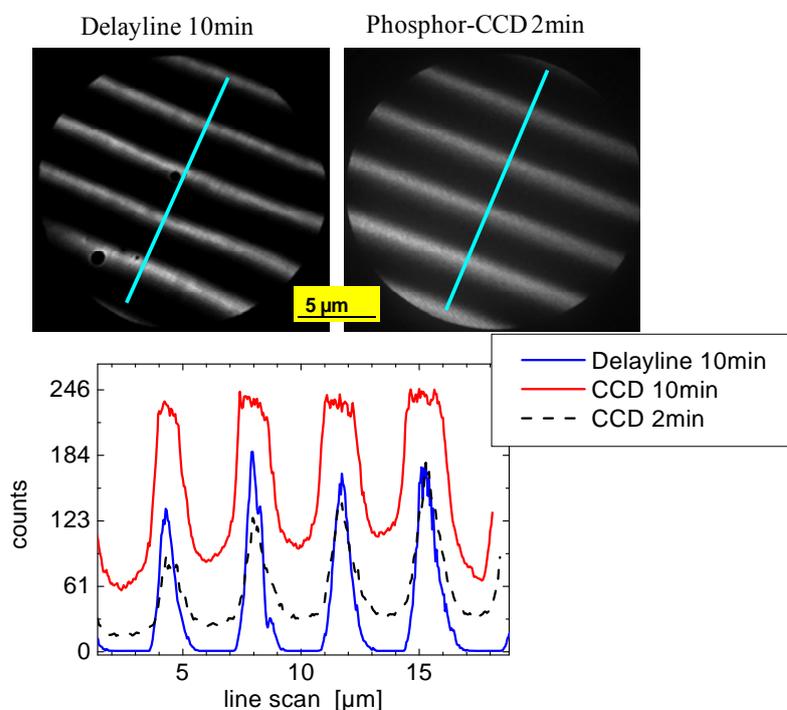


Fig. 3 DLD 検出器と CCD 検出器の空間分解能の比較（SPECS 社提供）

Fig. 4にこのシステムを用いて測定したSi(111)-(7x7)表面からの6eVプローブ光子による光電子の運動量・エネルギーを同時測定した結果をしめす。低いプローブ光子エネルギーの特徴として、極めて高い運動量分解能 ( $< 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ) が得られており、2種の分散成分が明瞭に分離されている。

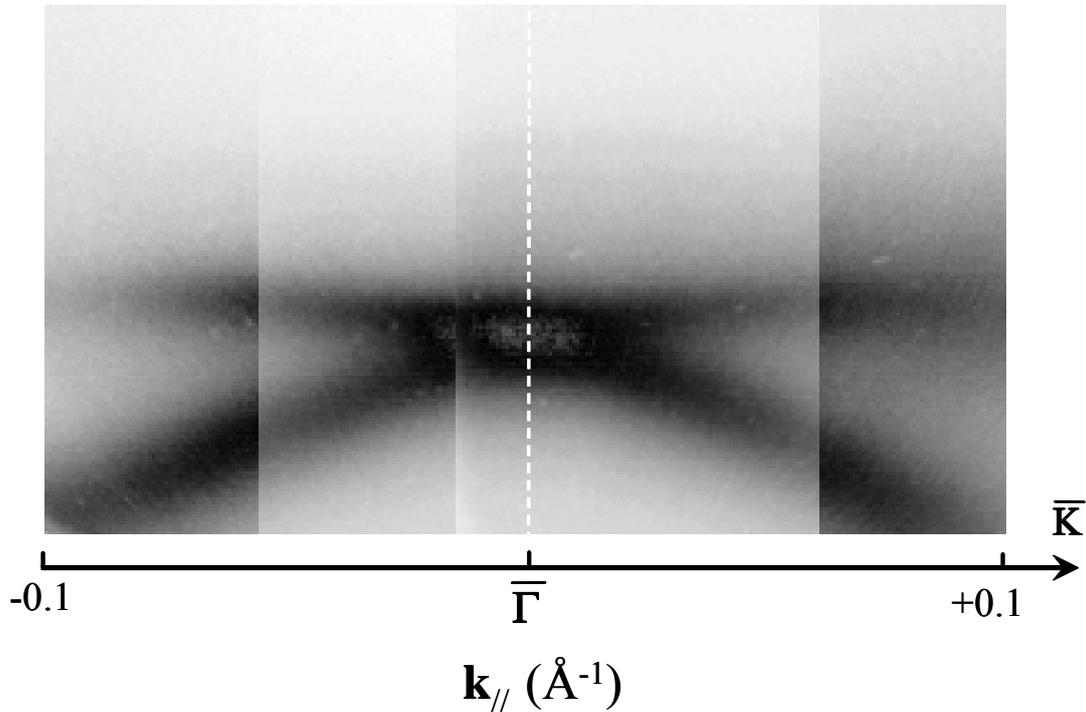


Fig. 4 Si(111)-(7x7)表面からの6 eV プローブ光による光電子の分散曲線

現在この装置を駆使して、Si、InP、Graphiteなどの励起電子系の超高速緩和過程の研究を遂行している。

## ②価電子系に光注入された正孔の緩和動力学を世界で初めて直接観測

時間分解2光子光電子分光装置のレーザー系の改良（出力パルスの時間幅が160fsから50fsへ短縮！）によって、再生増幅された基本波の4倍高調波の発生が安定的に可能となり、206nm(6.02 eV)のフェムト秒紫外光をプローブパルスとした実験が可能になった。このプローブパルスを用いれば、多くの物質の価電子状態からの光電子放出がエネルギー的に可能になり、pump-probe手法を用いることによって、価電子系に光注入された正孔の超高速緩和過程を追跡する実験が可能になった。紫外光による光電子過程では、特に半導体の場合、表面状態からの放出が主要になる。従って、まず、

最も典型的な再構成表面である Si (111)-(7x7) の表面占有状態に着目し、研究を進めた。この表面の電子状態の静的性質については、実験・理論ともに多くの研究がなされており、知見の蓄積からも、最適の対象である。

Fig.5 に、その結果の一例を示す。最も強い光電子ピークは、表面 restatom の dangling bond から構成される S2 と呼ばれる占有状態であるが、560nm の励起パルスの照射とともに瞬時的な強度現象が起こり、正孔が注入されたことを明示している。

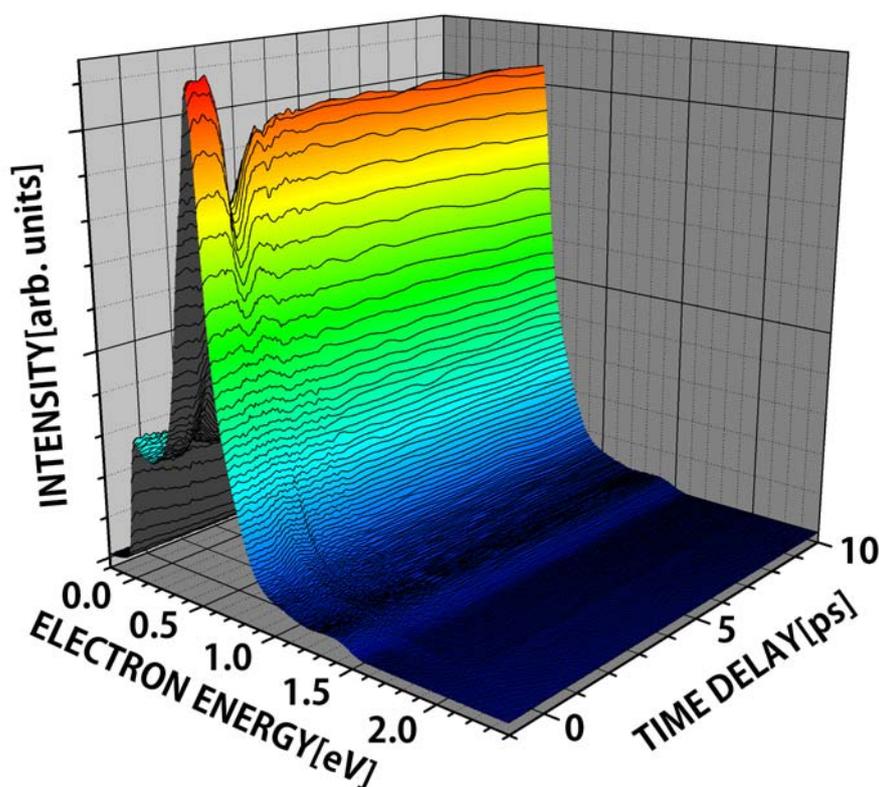


Fig.5 表面占有状態へ注入された正孔の緩和過程

強度の回復、即ち正孔の消滅は 2 段階で発生し、2ps までの高速な動的過程と、それ以降の緩やかな過程に区分される。両者は、伝導帯電子の同様な過程に対応している。このような正孔の動力学を直接的な知見として得た結果は、世界的にも例はなく、きわめて重要かつ新規な成果である。

## 2) 時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究

今年度は、昨年度に基本的に導入を終えた装置を、実際の構造相転移動力学の実験的研究に使用可能にするための多くの調整作業を遂行し、世界最高性能の装置を完成させた。遂行した調整作業の内容は、

- 1) 安定な超短電子線パルス発生法の確立とビーム経路制御為の
  - ①電子ビームモニター・制御系の作成と整備
  - ②最適なエネルギーまで光電子を加速するためのSバンドRFのパワー調整、
  - ③回折パターンの時間的変動を最小限にするための実験室内空調環境整備
- 2) 時間分解電子回折測定のために最適なパルス電子ビームを発生させる為の、
  - ①光電子発生用レーザーパルスの時間幅と強度、
  - ③フェムト秒レーザとRFパルスの同期制御、
- 3) 最適な回折パターンを測定可能にするための
  - ①3種の電子レンズ制御系の調整
  - ②CCD検出器に対する画像解析ソフトウェアの開発
- 4) 発生する高エネルギーX線の遮蔽と「放射線発生装置」としての本装置を使用可能にするための環境条件整備

であった。これらの作業に必要な諸備品類のうち、特に1)の課題に関するものは、基本的には昨年度の追加予算措置によって対応する事が出来、今年度は、実質的にそれらの調整作業を行うことに集中する事が可能であった。これらの作業は、装置開発に不可避免的に発生する地味な忍耐を伴う作業の連続であったが、その個々の内容を記載はしない。

これらを継続的かつ可及的速やかに進めることによって、フェムト秒透過型電子回折測定装置は、実際の構造相転移動力学の研究に使用可能なレベルにまで完成させる事が出来た。

その特性は、

- (1) 時間分解能： $>90$  fs、
- (2) 単一パルス内の電子数： $10^5 \sim 10^7$  個（任意に可変）、
- (3) ビームエネルギー： $1.5 \sim 3.0$  MeV（任意選択可能）

であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の厚さの任意の試料に対して、明確な回折パターンが100パルス程度の積算によって測定できる。近い将来、単一パルスでの検出を可能にし、非可逆相転移過程の研究を開始する予定である。しかし、現段階においても、上記は、時間分解能および測定感度において、世界最高のレベルである。

Fig. 6に、この装置を用いて測定した、多結晶Al薄膜、およびSi結晶の透過回折

像を示す。いずれの試料についても、極めて明瞭な回折パターンが得られている。さらに、絶縁物である雲母結晶に対しても、明瞭な回折像が得られている。通常の数百 keV の電子顕微鏡では帯電効果によって絶縁物の透過回折像の測定は極めて困難であるが、この装置を用いれば、極めて明瞭な像が得られる。この事は、装置の使用範囲を、金属・半導体のみならず、絶縁物における構造相転移にも適応可能にする事を示すものであり、極めて重要な結果である。

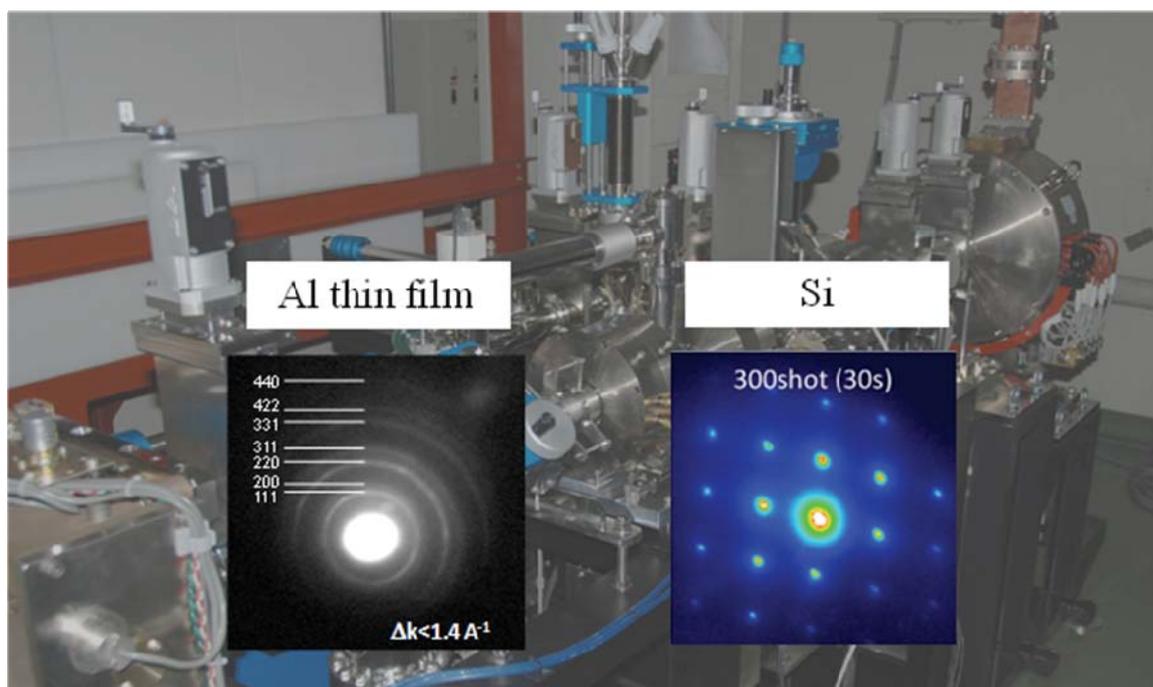


Fig.6 フェムト秒時間分解電子回折装置 (U-TED1) によって測定した回折像

時間分解電子回折による超高速構造動力学研究は、わが国は欧米に比して4~5年の出発の遅れを余儀なくされていたが、世界最高性能を示す本装置の完成によって、ようやく追いつき、更には、主に反射回折像の測定に限定されていた従来の成果を大きく凌駕できる段階にまで達した。特に、フェムト秒時間領域の時間分解電子顕微鏡の開発という観点からみれば、本装置の透過型回折測定の実現によって、大きく道が切り拓かれた。エネルギー Spredd の向上とレンズ系の整備によって、本装置を基盤にして、近い将来、世界に先駆けて、**フェムト秒時間分解電子顕微鏡**を実現する夢が、大きな現実性に転化しつつある。もちろん、本装置開発は、この特別推進研究の目的にすれば一つの通過点に過ぎないが、分子・生態物質・固体・材料など超高速構造動力学研究という、世界的規模での広がりを見せている研究分野において、この装置開発の成功そのものが、ひとつの大きな金字塔であることを強調しておきたい。

### 3)光誘起相の原子構造の研究

#### ①グラファイトの光誘起構造相転移における核形成過程と増殖過程の検出

グラファイトのフェムト秒レーザー照射によって、熱力学的には生成しない Diaphite 相が発生することを発見した事は、本研究における大きな成果であるが、この構造が、電子系の励起以後いかなる動力学を経て形成されるかを明確にする事が、本研究の目的のひとつでもある。

このドメイン形成過程を明らかにするために、励起波長および励起強度を丹念に変化させ、グラファイト表面上に形成される構造変化を STM で詳細に観測した。その結果、弱励起下では、表面数サイトでイメージ強度の変化を伴う構造がまず発生し、これが核となって、同一強度での照射量を増やす場合および励起強度を増加させる場合の双方ともに、順次大きなクラスターへ成長していく過程が明らかになった。

Fig. 7 に、400 nm のフェムト秒レーザーパルスでグラファイト表面を励起した場合に観測される構造変化イメージの典型的な 3 つの種類を示す。観測される STM イメー

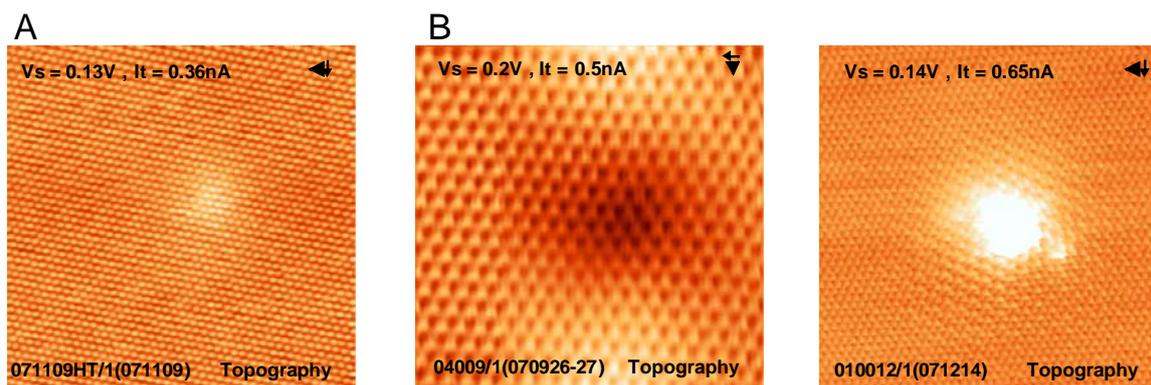


Fig. 7 グラファイト表面上に形成される 3 種のドメイン構造

ジにおける種々の構造はすべて、トンネル電流値の変化が検出できる空間的な領域の大きさに応じて、A ( $<0.5nm$  以下)、B ( $0.5\sim 1 nm$ )、C ( $>2 nm$ ) の 3 種の形態に区分可能である。以下に、①各構造の生成効率の特徴：励起レーザー強度・ドーズ量（ショット回数）に対する依存性、②STM イメージから追跡できるそれらの構造的特徴、をまとめる。

#### ①グラファイト表面上に形成される諸構造の生成効率

Fig. 8 に、400nm のフェムト秒レーザーパルス励起によって発生する A、B、C、の構造の生成効率を、励起レーザー強度および、 $59.6mJ/cm^2$  の強度でのショット数の関

数として示した。図から明らかなように、構造Aは、弱励起に特徴的に発生する構造であり、弱励起の繰り返し照射によっても、より大きな構造Bへ転化する。強励起の下では、構造BからCへの転化が発生し、最終的には、数 nm の大きさを有する構造C

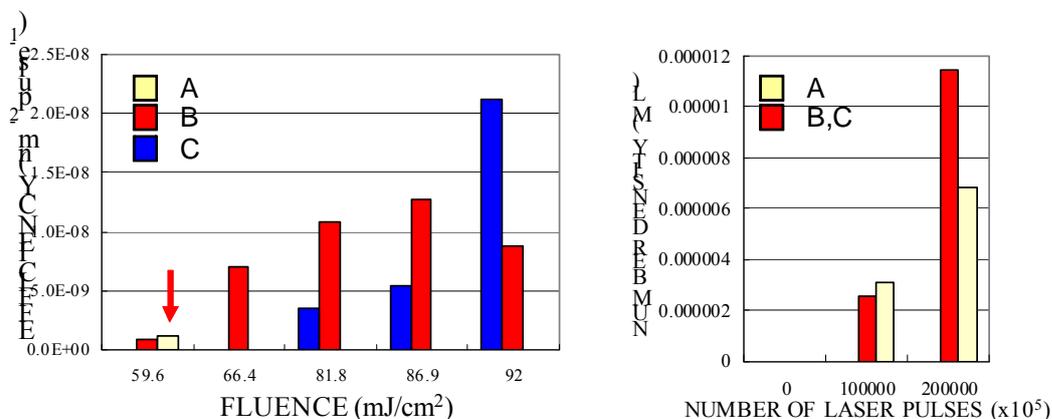


Fig. 8 グラファイト表面上の3種のドメイン構造の発生頻度

(ダイヤファイト構造)が主要な生成物になることを考慮すれば、構造Aは、フェムト秒レーザー励起によるグラファイト→ダイヤファイト転移の初期生成物(核構造)と考えることが、もっとも妥当である。

上記の励起強度依存性の結果は、この構造Aから直接ダイヤファイト構造が生成するのではなく、さらに構造Bという、ダイヤファイトとは異なる中間構造が発生する段階が存在することを明らかにしている。異なる3種の構造が存在することは、構造変化領域の大きさ(ドメインサイズ)とその境界エネルギーの相関によって決まると推定されるが、その機構解明は、今後の動力学研究および理論的考察の重要な対象となる。

## ②各構造の構造的特徴

### (1) 構造A

Fig. 7に示すように、構造Aは、輝点半径が3A程度のサイズを有するが、トンネル電流の増加は、フェルミ準位から±0.3Vの位置での局所状態密度の増加に起因することが、STSの測定から明らかになっている。Fig. 9に、この構造に対するグラファイト平面内の原子変位解析を行った結果を示す。種々の試料-短針間のバイアスを用いたイメージの測定から、グラファイト表面におけるab原子の位置はすでにわかっており、その位置からのイメージ上での原子配置を評価した。その結果、構造Aの中心部のb原子は、a原子方向に向かって、約0.3A程度変位している事が明らかになった。

それ以外の原子変位は小さく、明確には判定できない。

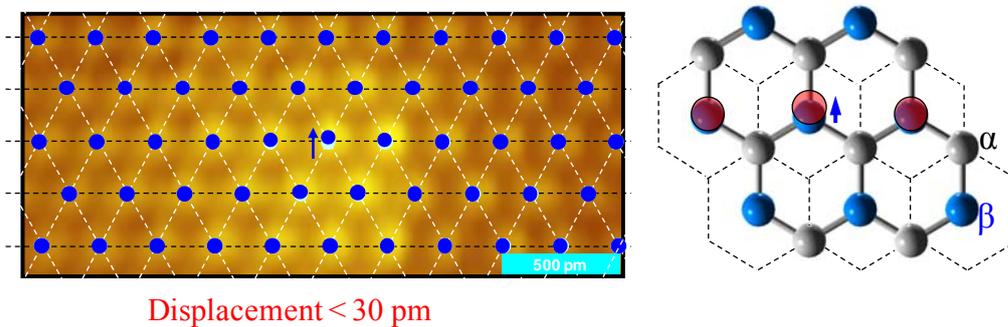


Fig. 9 構造Aの平面内変位解析とその模式図

この結果から、直接誘起構造を決定する事は不可能であるが、理論的に考察されている種々の構造との対応を議論することは可能である。結論的には、グラファイト層間に発生した a 原子間の単一シグマ結合構造が最も妥当な説明を与えている。

## (2) 構造B

次に、構造Bに含まれる原子変位を考察する。Fig. 10 に、STM の拡大図とともに、識別可能な ab 原子を白および青のドットで示した。図の波線は、

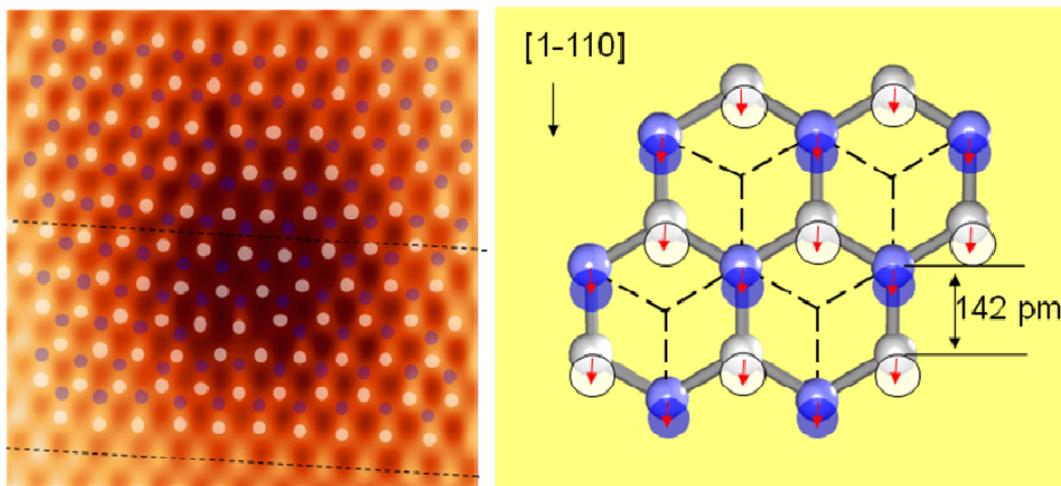


Fig. 10 構造Bの平面内変位解析とその模式図

変位していない原子配列線であるが、構造Bの中心付近では、 $\alpha$ 、 $\beta$ 両原子とも、結晶の $[1-100]$ 方向に大きく変位している。変位は中心部ほど大きく、最大で 65pm ( $\alpha\beta$ 原子間距離=142pm の 46%) に及ぶ。この変位は、小領域中の shear 変位とみなされ、

Diaphite 構造に匹敵する変位である。しかしながら、この構造Bは、Diaphite 構造と異なり、特徴的な原子の沈み込み列が形成されていない。従って、単にドメインサイズの違いだけではなく、緩和モードにおいても質的な相違がある。STM イメージを見る限り、原子の intrusion と buckling は、領域内でほぼ一様と判別できる。従って、複数個の面間シグマ結合が発生してはいるが  $sp^3$  的な結合性の弱い、Diaphite に至る中間構造とみなすことが可能である。

以上の結果から、グラファイトのフェムト秒レーザー励起によって発生する構造相転移 (Diaphite 相生成) は、

- 核形成 (単一層間シグマ結合)
- 中間構造 B への成長
- Diaphite ドメイン生成、

の過程を経て発生することが推察される。この相転移過程の検証と動力的詳細は、今後の理論的研究およびフェムト秒時間分解電子回折を用いた実験的研究の大きな課題である。

## ②グラファイト表面における偶数層剥離の検出：層間結合の直接的検証

グラファイト表面におけるダイヤモンド様構造への光誘起相転移発生の一つの帰結として、層間結合の実験的検証が待たれていた。今年度、励起強度を、相転移発生の閾値から更に増加させた際、ナノメートルサイズでグラファイト層が剥離する現象

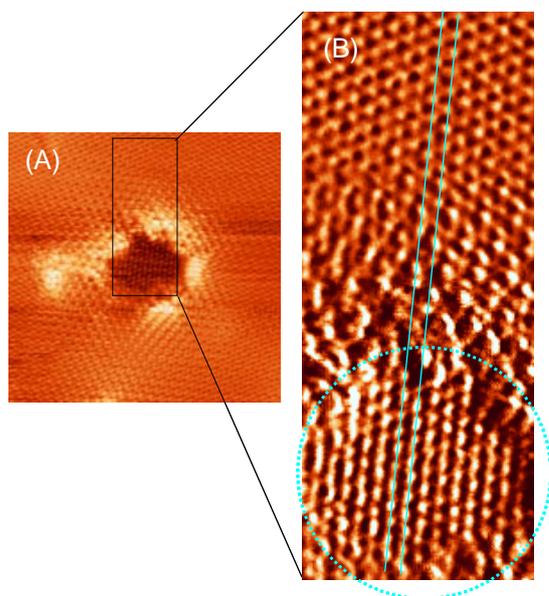


Fig. 11 フェムト秒レーザー誘起偶数相剥離を観測した。Fig. 11 にその典型的な STM 像を示す。

表面層がほぼ円形で剥離した下の層は、最上層と同様に明確な原子像を示している。HOPGの積層はABABAB・・・の系列で特徴づけられ、原子配列は層ごとに半位相ずれている。しかし、Fig. 10(a)の拡大イメージ(B)に見られるように、観測される原子配列の位相は、剥離した下の層と最上層とは全く同一であり、この事は、偶数層の剥離が発生していることを直接的に示している。

グラファイト表面の電子的機構による剥離 (ablation) は、2002年に理論的に予想されていた。最近の時間分解電子線回折を用いた研究もその理論の延長線上で考察されている。しかし、我々の得たSTM像の結果は、理論的に提案されていた機構では全く説明できず、電子励起下でのグラフェンシートの剥離時にグラフェン層間の結合が発生していることを明確に示すものである。HOPGは必ず偶数層のグラフェン層が剥離を起こしている。この結果は、光励起下で、層間に強い結合が生じている事の直接的な証拠である。この結果は、現在論文として取りまとめ中である。

#### 4)光誘起構造相転移動力学の理論的研究

##### ①グラファイトにおける層間結合発生 of 動力学の理論的解明

昨年度の本研究における大きな成果の一つとして、グラファイトの光誘起構造相転移の結果発生する構造相が熱力学的には実現不可能な "Diaphite" 相であること、を実験と理論的研究の双方から結論付けた事が上げられる。構造相転移動力学の理論的研究において重要な次の課題は、どのような凝縮系の動力学が最終的な構造相への転移をもたらすかを、理論的に解明する事である。

我々は、「p偏光励起のみが効果的なグラファイトの光誘起構造相転移を誘起する」という実験事実に基づき、「層間電子移動励起に伴う電子-正孔対生成とその引力的相互作用による格子変形の発生が、層間結合発生 of 起源であり、その周辺への励起局在の発生によって、Diaphiteドメインの形成に至る」、という working hypothesis を設定して、その妥当性を検証する研究を続けていた。今年度の成果としての最大のものは、厳密な理論的検証を通じて、この working hypothesis が基本的に妥当であるという結論を得た事があげられる。

この仮定において検証すべき重要な点は、

① 半金属グラファイトにおいて、超高速で発生する事が知られている非平衡光励起電子-正孔対の緩和過程において、層間電子-正孔対の局在が有限の確率で発生するか否かを、純粋理論的に検証する事、

② 層間電子-正孔対の生成後、層間結合が実際に発生可能か否かを理論的に検証する事、

の二つに集約される。

まず、第一の論点において不可欠な事は、一对の局在層間電子-正孔対の発生を、光励起後の量子論的コヒーレント状態にある電子系の並進対称性の破れという観点から、量子論的に定式化し、その確率を評価する必要があるという点にある。超短光パルス励起によって発生した状態は結晶電子系の固有状態には無く、励起パルスの幅に依存したブロッホ状態の重ね合わせ（運動量空間における波束）として記述される。従って、その重ね合わせの度合いに応じて、空間的にも有限の幅を持つ波束として発生する。この波束による局在の持続時間は、波束が結晶のブロッホ状態に運動量空間中で緩和する過程（電子-電子相互作用で記述される散乱過程）との競争によって支配される。

我々は、この問題を量子論的な厳密な取り扱いによって考察した。簡単化のため、グラファイト格子系の模擬として二次元単純正方格子を仮定し、バンド分散をグラファイトと同様な Dirac Corn 型の線形分散として取り扱い、空間的波束として層間電子-正孔対状態の存在確率を量子論的に計算した。その結果を Fig. 12 に示す。

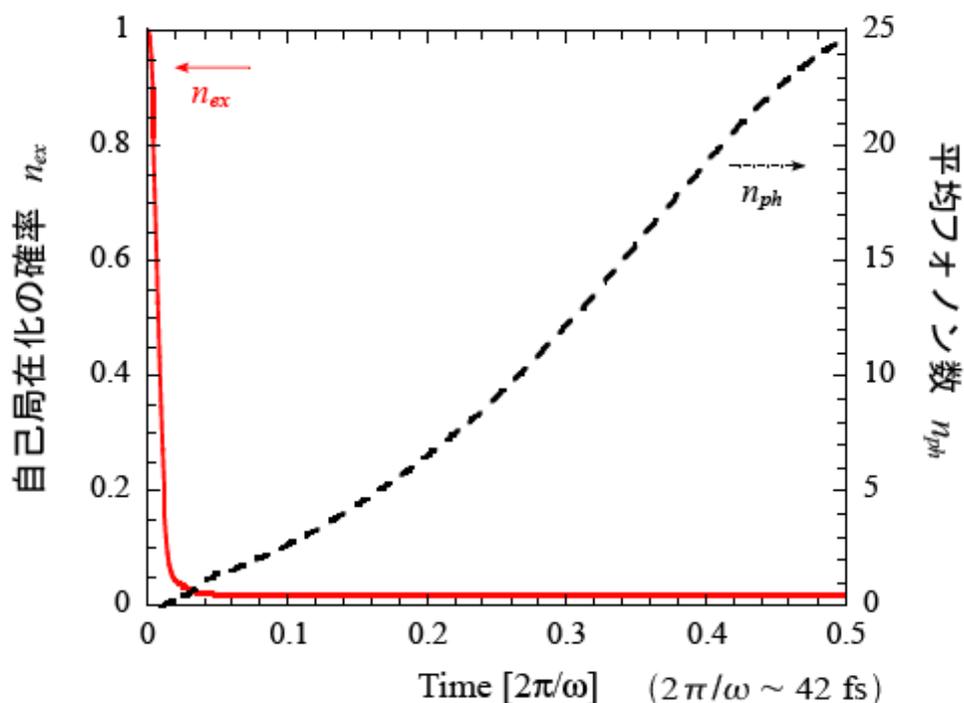


Fig. 12 層間電子移動励起の発生サイトでの残留確率

十分に短い励起パルスによって特定格子点近傍に局在した波束は、結晶固有状態への電子的緩和によって極めて短時間に結晶全体にわたって広がり、「生成サイト」における存在確率は急速に減少する。しかし、励起後数十フェムト秒にわたり、その確率はゼロではなく、約2%の確率で存在し続けている。これが短パルス励起の最大の特徴である。この生成サイトにおける存在確率は、励起の光パルス幅に著しく依存し、パルス幅が1fsの場合（エネルギー幅は1eV程度）、図に示すように、局在電子-正孔対は格子系と相互作用できる十分に長い時間にわたって発生した格子位置に局在するが、一方、励起パルスの時間幅が1psの場合は、このような局在状態の発生確率はゼロ（極めて小）であり、超短光パルス励起に固有な局在様式が存在する事が明らかとなった。超短光パルスに固有なこの種の励起局在の持続時間は、もちろん電子間相互作用と電子-格子相互作用の競合によって決まる事になるが、電子格子相互作用と隣接サイト間の伝達エネルギーとの大小によって決定される励起状態の並進対称性の破れ（自己束縛）ではなく、発生様式によって決定される局在様式として、概念的に「動的局在」として定義づける事が出来る。

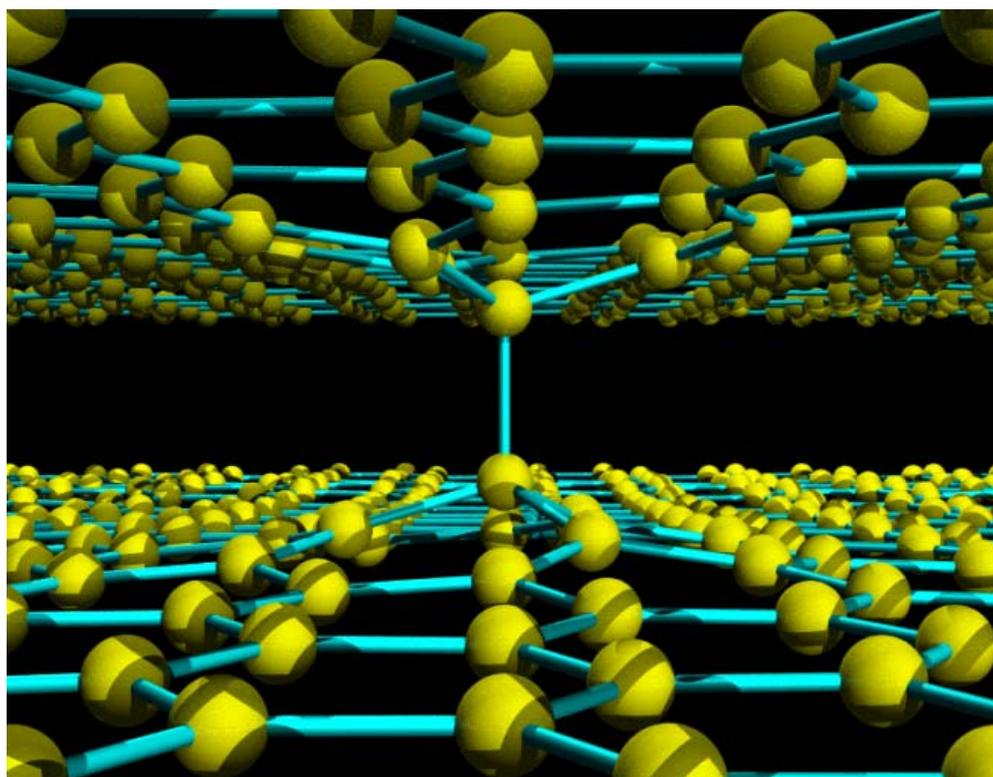


Fig. 13 分子動力学計算によるフェムト秒励起後の層間結合形成

フェムト秒光励起によって発生する物性的現象は、いくつかの場合、通常の定常的光励起による効果と質的に異なっているが、その要因として、ここで提唱する励起状態の「動的局在」が重要な役割を果たしていると想定される。特に、光誘起構造相転移が超短光パルス励起によって特に顕在化する現象である事を考慮すれば、この効果の一般性の検証は極めて意義深い。今後、理論的に、この動的局在の役割を一般化する研究を続けて行く。

ひとたび、量子論的に局在層間電子-正孔対の生成と存在が検証されれば、局在後の格子系動力学は古典力学的な取り扱いが可能となる。そこで、断熱ポテンシャルを研究したと同様に、Branner ポテンシャルを用いて 40000 個の原子集団を記述し、局在電子-正孔対が発生した後、層間結合が実現するか否かを分子動力的に研究した。対象とするクラスターは 40,000 個の二層からなる炭素原子クラスターであり、AB スタッキングにより構成されている。特定のサイトに電子-正孔対の存在を設定しそのサイトの 2 原子に、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを可変にした余剰エネルギーを与え、それらの 2 原子の間に結合が発生するか否かに着目して全系の古典的分子動力学計算を行った。余剰エネルギーを 4.3eV の大きさにパルス的に与えた場合の 10ps 後の原子集団の構造を Fig. 13 に示す。

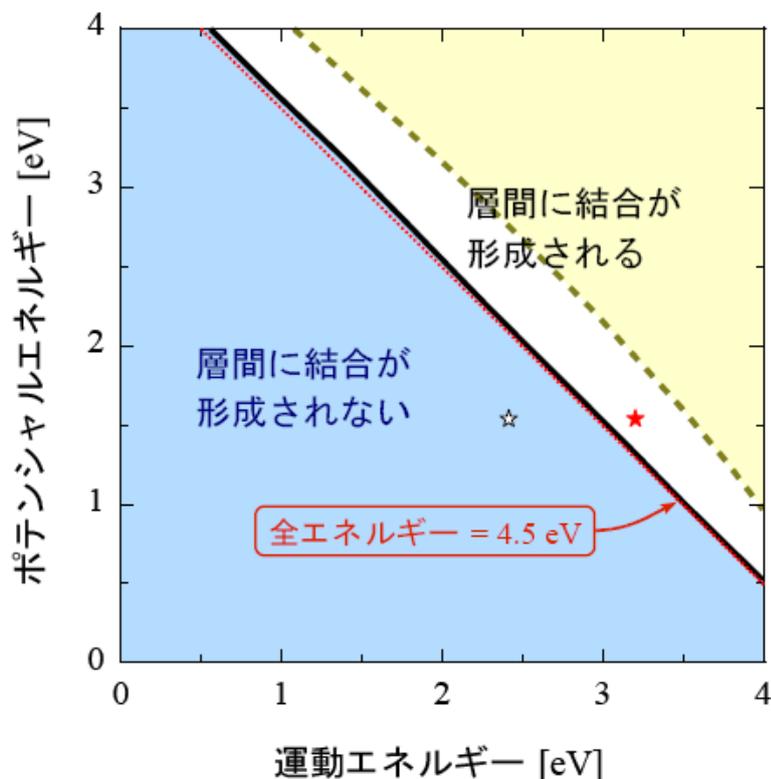


Fig. 14 グラファイト層間結合と余剰エネルギーの関係を示す相図

見られるように、この場合、層間の原子間結合が発生している。この結合の成否は、与えた余剰エネルギーの大きさに依存して変化する。結合発生の成否に区分した相図を Fig. 14 に示す。

この図から、層間電子-正孔対生成後それが層間の結合として安定化するためには、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和が  $4.2\text{eV}$  を越す必要があるとともに、多くのエネルギーを与えすぎた場合は、いったん形成されたと思われる結合が解離する事が明らかである。この多くの余剰エネルギーを与えすぎた場合の結合解離は、前項で述べた ablation に対応すると推察されるが、その検証は、多層構造を用いた理論的 simulation の結果を待つ事になる。

ここで得られた分子動力的計算は、あくまで古典論の範囲内の計算であるが、局所領域に余剰のエネルギーが与えられる事は、電子-正孔対局在に伴う格子変形による動的な電子状態変化が、そのサイトへの励起局在を誘起して非線形的な効果となって結合の生成を発生させることを強く示唆している。この結合生成の非線形性についての考察は今後の課題であるが、実験的に観測されているグラファイトの光誘起構造相転移の励起強度に対する非線形性との関連で、極めて興味深い理論的問題である。

## 5 平成21年度における研究業績

### (5.1) 発表論文リスト

- 1) Dynamics of bulk-to-surface electron transitions on Si(001)-(2x1) studied by time-resolved two-photon photoemission spectroscopy,  
S. Tanaka, T. Ichibayashi, and K. Tanimura,  
Phys. Rev. B **79**, 155313-1-8 (2009).
- 2) ダイヤファイトと可視光誘起グラファイトーダイヤモンド相転移初期過程の理論  
大西宏昌, 谷村克己, 那須奎一郎,  
固体物理 **44**, 257-265 (2009).
- 3) 100-femtosecond MeV electron source for ultrafast electron diffraction,  
J. Yang, K. Kan, N. Naruse, Y. Yoshida, K. Tanimura, and J. Urakawa,  
Radiat. Phys. Chem. **78**, 1106-1111 (2009).
- 4) Femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction,  
J. Yang, K. Kan, T. Kondoh, Y. Yoshida, K. Tanimura, and J. Urakawa,  
Nucl. Instrum. Method A, in press (2010).
- 5) Photo-induced domain type collective structural changes with inter-layer  $\pi$ -bonds in the visible region of graphite,  
H. Ohnishi and K. Nasu,  
Phys. Rev. B **79**, 054111-1-6 (2009).
- 6) Theoretical study on the coherent nonlinear dynamics of photoinduced structural change  
K. Ishida and K. Nasu,  
J. Physics: Conference Series, **148**, 012057-1-3 (2009).
- 7) Density functional study of a photo-induced phase in graphite,  
H. Ohnishi and K. Nasu,  
J. Physics: Conference Series, **148**, 012059-1-3 (2009).
- 8) Early history and theoretical problems of photo-induced structural phase transitions,  
K. Nasu,  
J. Physics: Conference Series, **148**, 012064-1-3 (2009).
- 9) Generation and growth of  $sp^3$ -bonded domains by visible photon irradiation of graphite,  
H. Ohnishi and K. Nasu,  
Phys. Rev. B **80**, 014112-1-8 (2009).
- 10) Numerical simulation on the dynamics of photo-induced cooperative phenomena in molecular crystals,  
K. Ishida and K. Nasu,  
Comput. Phys. Commun. **180**, 1489-1494 (2009).

- 11) Site-dependent lattice dynamics of photo-induced structural change,  
K. Ishida and K. Nasu,  
Phys. Rev. B **80**, 140301(R)-1-4 (2009).
- 12) Early-stage real-time dynamics of interlayer sp<sup>3</sup>-bond formation by visible-light irradiation of graphite,  
K. Nishioka and K. Nasu,  
Phys. Rev. B **80**, 235420-1-8 (2009).
- 13) Quantum Monte Carlo study on speckle variation due to photo-relaxation of ferroelectric clusters in para-electric barium titanate,  
Kai Ji, K. Namikawa, Hang Zheng and K. Nasu,  
Phys. Rev. B **79**, 144304-1-8 (2009).
- 14) Variational Density-Functional Perturbation Theory with Ultrasoft Pseudopotentials,  
I. Hamada, T. Oda, N. Suzuki, and H. Katayama-Yoshida,  
J. Comput. Theor. Nanos. **6**, 2550-2558 (2009).
- 15) First-principles calculations of electronic structure on (Ti,Co)O<sub>2</sub> within self-interaction-corrected LDA,  
H. Kizaki, M. Toyoda, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida,  
Thin Solid Films, **518**, 1194-1196 (2009).
- 16) First-Principles Study on Electronic Structure and Spin State of Rutile (Ti,Co)O<sub>2</sub> by Self-Interaction-Corrected Local Density Approximation: Role of Oxygen Vacancy,  
H. Kizaki, M. Toyoda, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida,  
Appl. Phys. Express, **2**, 053004-1-3 (2009).
- 17) First principle theory of dilute magnetic semiconductors,  
K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudnovsky, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller,  
Rev. Mod. Phys. in press (2010).
- 18) Transmission electron microscopy study of an electron-beam-induced phase transformation of niobium nitride,  
J. H. Won, J. A. Valdez, M. Naito, M. Ishimaru, and K. E. Sickafus,  
Scripta Mater. **60**, 799-802 (2009).
- 19) Early stage of the crystallization in amorphous Fe-Si layer: Formation and growth of metastable  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>,  
M. Naito and M. Ishimaru,  
Nucl. Instr. and Meth. B, **267**, 1290-1293 (2009).
- 20) Ion-beam-induced chemical disorder in GaN,  
M. Ishimaru, Y. Zhang, and W. J. Weber  
J. Appl. Phys. **106**, 053513-1-4 (2009).

- 21) Effect of periodicity of the two-dimensional vacancy planes on the thermal conductivity of bulk Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>,  
C.-E. Kim, K. Kurosaki, M. Ishimaru, D.-Y. Jung, H. Muta, and S. Yamanaka,  
Phys. Status Solidi (RRL), **3**, 221-223 (2009).
- 22) Formation process of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> from amorphous Fe-Si synthesized by ion implantation: Fe concentration dependence,  
M. Naito and M. Ishimaru,  
J. Microsc. **236**, 123-127 (2009).

## (5. 2) 国際会議・国内学会における招待講演リスト

- 1) 半導体再構成表面における電子格子系の超高速動力学、  
谷村克己  
第 29 回表面科学学術講演会, 2009 年 10 月 27 日(東京).
- 2) Ultrafast dynamics of electron-lattice systems of reconstructed semiconductor surfaces studied by time-resolved photoemission,  
谷村克己  
第 65 回日本物理学会年次大会、2010 年 3 月 21 日 (岡山).
- 3) Quasi-particle dynamics and electron-phonon coupling in graphene,  
K. Nasu,  
The 2nd UVSOR Workshop on Low- Energy Photoemission of Solids using Synchrotron Radiation, Oct. 3, 2009 (Okazaki, Japan).
- 4) Theoretical concepts and perspectives on photo-induced phase transitions,  
K. Nasu,  
The 3rd International Advanced School on “Molecular Switching and Functional Materials”, Oct. 27, 2009 (Rennes, France).
- 5) Theoretical study on the lattice dynamics of photo-induced nucleation,  
K. Nasu,  
The 5th International Symposium on “Molecular Materials, Electronics, Photonics and Spintronics” Oct. 29, 2009 (Rennes, France).
- 6) Competitions between coherence and incoherence appeared in momentum specified photoemission spectra,  
K. Nasu,  
International Seminar in Shanghai Applied Physics Institute, Dec. 17, 2009 (Shanghai, China).

- 7) Computational Nano-materials Design and Realization,  
H. Katayama-Yoshida,  
Workshop on “ab initio calculation and materials Design”, April 1, 2009 (Golden,  
Colorado, USA).
- 8) Computational Nano-materials Design for Semiconductors,  
H. Katayama-Yoshida,  
Computational Materials Design Workshop, November 27, 2009 (Hanoi, Vietnam).
- 9) Photoexcitation of graphite creates a novel crystalline phase of sp<sup>3</sup>-bonded carbons,  
Jun'ichi Kanasaki,  
International symposium on the Physics of Excitation–Assisted Nanoprocesses,  
Nov. 21, 2009 (Wakayama, Japan).
- 10) Femtosecond pulse radiolysis and femtosecond electron diffraction,  
J. Yang,  
International Workshop on Ultrashort Electron & Photon Beams: Techniques &  
Applications, Sept. 9, 2009 (Xi'an, China)
- 11) Applications of femtosecond electron beam: femtosecond pulse radiolysis and  
femtosecond electron diffraction,  
J. Yang,  
The 1st joint Asian accelerator workshop: accelerator techniques and their applications,  
Dec. 21-23, 2009 (Beijing, China).
- 12) Ultrafast electron diffraction,  
J. Yang,  
The 3rd ILC Asian R&D Seminar under Core-University Program: Advanced Accelerator  
Workshop 2010, March 9, 2010 (Mumbai, India).
- 13) フェムト秒パルス電子線による表面ダイナミクス、  
室岡義栄、  
第 29 回表面科学学術講演会, 2009 年 10 月 28 日(東京).
- 14) Ultrafast time-resolved electron diffraction,  
Yoshie Murooka,  
International symposium on the Physics of Excitation–Assisted Nanoprocesses, Nov. 21,  
2009 (Wakayama, Japan).