

機関番号：12601

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20340073

研究課題名 (和文) 時間分解ラマン, 赤外, テラヘルツ分光法による光誘起相転移の研究

研究課題名 (英文) Study of photoinduced phase transitions with time-resolved Raman, infrared and terahertz spectroscopies

研究代表者

末元 徹 (SUEMOTO TOHRU)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：50134052

研究成果の概要 (和文) : シアノ架橋錯体における CN 振動をラマン散乱および赤外吸収で観測することにより, 光誘起相転移のダイナミクスを研究した. その結果, 光誘起相転移において多量の境界層が生成されること, 光誘起によってサブピコ秒で初期の相が消滅して境界層が出現し, 数 100 ピコ秒以上その状態が持続することがわかった. また, テラヘルツ電磁波パルスの磁場成分を利用してオルソフェライト内のスピンの歳差運動を極めて小さなエネルギーで超高速制御できることを示した.

研究成果の概要 (英文) : Dynamics of the photoinduced phase transitions (PIPT) in cyano-bridged complexes was studied by using Raman scattering and infrared absorption spectroscopy. We found emergence of a large amount of boundary components associated with PIPT. It has been found that the initial phase disappears and the boundary component appears within 1 ps and that these states are stable for more than 100 ps. We succeeded in controlling the spin precession motion in ortho-ferrite by using the magnetic field component of the terahertz electromagnetic wave at very low incident energy.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2009 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2010 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：(1)光誘起相転移(2)ラマン散乱(3)赤外分光(4)テラヘルツ分光(5)ダイナミクス

## 1. 研究開始当初の背景

光によって物質の秩序を制御し, 相転移を起こさせるという「光誘起相転移」が注目を

集めている. その物質秩序としては, 結晶格子の対称性 (結晶構造), 磁氣的性質 (強磁性/常磁性), 誘電的性質 (強誘電/常誘電),

伝導特性（絶縁体／金属／超伝導）などがあり、各種の光誘起相転移現象が報告されている。また、光励起によって作られた相は、温度や圧力、磁場などの外場によって生成された相と必ずしも同じではないという報告もあり、光によって、熱的には生成し得ない新規で有用な物質相を創成できるのではないかという期待も高まっている。

初期には、光誘起相転移の前後の状態を、電気伝導度や帯磁率、X線回折などの定常測定で検出するというスタイルの研究が多数行われ、現象そのものの存在が、種々の物質において確認されてきた。しかし、光誘起相転移のメカニズムを解明するためには、ダイナミカルな測定が欠かせないということが認識され、各種の時間分解手法による研究が開始されている。最も広く行われているのは、可視領域の吸収反射測定であるが、得られる情報は主に電子系に関するものである。一方、相転移において非常に重要な役割を担っている格子系に関しては、X線回折、ラマン散乱、赤外分光などの手法が有効であるが、ダイナミクスの研究は非常に僅かしか行われてこなかった。テラヘルツ波も非常に有力なプローブで特にスピン系の励起エネルギーに合致しているので、有望であるが、これまでほとんど報告がなかった。

## 2. 研究の目的

光誘起相転移のメカニズムを格子振動と低エネルギー励起の立場から解明しようというのが本研究の第1の目的である。本研究ではいくつかのモデル物質を取り上げて、ラマン、赤外、テラヘルツ (THz) 分光の手法を適用し、超高速から超低速までの広い時間領域における光誘起相転移ダイナミクスを明らかにする。

第2の目的は熱効果の解明である。光誘起相転移の研究において、電子が緩和したあとに残る熱の効果が常に問題となる。すなわち、光照射による相転移が光エネルギーではなく熱エネルギーで起こっているのではないかという疑義がしばしば出されており、明確

な回答が得られていない事例も多い。熱的な変化はゆっくり進行すると考えられるので、転移の速さが一つの重要な指標になる。また、熱の発生そのものを極限的に抑制した実験を行うことができればこの問題は原理的に回避できる。また、高温相から低温相が作られるという場合も、温度上昇による転移という疑義は原理的に否定される。本研究では、いろいろな工夫により、熱の役割を分離して議論できるような実験を行ない、より純粋な光励起相転移の姿を明らかにする。

## 3. 研究の方法

研究手法としては、ラマン散乱、赤外分光、THz 分光の3つを用いる。

ラマン散乱は比較的遅い変化を格子振動モードの変化を通して検出するために用いる。赤外分光に関しては、波長可変パルスレーザー（光パラメトリック増幅器）を新たに導入し、可視ポンプ、赤外プローブの時間分解測定システムを構築する。これを用いて、サブピコ秒までの時間分解赤外吸収の測定を行う。テラヘルツ分光に関しては、すでに基本技術は確立しているが、精密な偏光測定やダブルパルス実験が行えるように装置の改良を行い、スピン系への応用を試みる。

対象とする物質は、当初、絶縁体金属転移物質、擬1次元錯体、フォトクロミック物質など多くの候補を考えましたが、結果的には、シアノ架橋遷移金属錯体（常磁性－強磁性光相転移）とフェライト系キャント型反強磁性体に集中することになった。

## 4. 研究成果

### (1) 光誘起相転移における相境界の成長ダイナミクス

これまでの光誘起相転移研究では、光誘起相ドメインの境界に関する情報がほとんど得られていなかったが、我々はシアノ架橋錯体 (RbMnFe系) におけるCN振動のラマン散乱スペクトルから低温相、高温相、境界の3者が定量できることに着目し、室温における光誘起低温相とドメイン境界の時間発展を観

測した。その結果、熱的な相転移の場合に比べて遥かに多量の境界が生成されていることが分かった。これは、光誘起により小さな低温相核が多数発生したことを意味している。また、励起光強度に対する依存性を調べたところ、高強度の場合ほど境界がより急速に生成されること、すなわち小さな核がより多数発生することがわかった。このように光誘起相転移における境界の役割を明らかにしたのは、本研究が初めてである。

(2) 光誘起相転移における蓄積効果回避分光法の確立

これまで光誘起相転移の超高速時間分解測定では、光誘起相が次の励起パルスが来るまでに緩和して元の相に戻る必要があり、対象は光誘起相が短寿命のものに限られていた。これに対して、我々はRbMnFe系シアノ架橋錯体において、逆方向の相転移を誘起する光を同時に照射することで、蓄積効果を回避し、繰り返し測定を行う手法を開発し、低温の試料に適用して、高温相⇒低温相、低温相⇒高温相、の双方向の過渡的な振舞いを調べることに成功した。その結果、電荷移動とともにサブピコからピコ秒領域で光誘起相と境界成分が現れることが分かった。この結果は未転移領域に小さな核が多数発生していると考えると理解できる。

(3) テラヘルツ波の磁場成分を利用したスピン制御

オルソフェライト YFeO<sub>3</sub> において強磁性共鳴に起因するスピン歳差運動をコヒーレント制御できることを示した。これは THz 誘起磁気相転移の研究の足がかりになるものであり、23 年度以降の研究で発展させる計画である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Dynamics of photoinduced phase transitions in hexacyanoferrate studied by infrared and

Raman spectroscopy, T. Suemoto, R. Fukaya, A. Asahara, M. Nakajima, H. Tokoro, and S. Ohkoshi Phys. Status Solidi B 248, No. 2, 477–481 (2011)

2. Photo-induced phase switching dynamics in RbMn[Fe(CN)<sub>6</sub>] probed by accumulation free mid-infrared spectroscopy, Akifumi Asahara, Makoto Nakajima, Ryo Fukaya, Hiroko Tokoro, Shin-ichi Ohkoshi, and Tohru Suemoto, Phys. Status Solidi B 248, No. 2, 491–494 (2011)
3. Coherent Control of Spin Precession Motion with Impulsive Magnetic Fields of Half-Cycle Terahertz Radiation, Keita Yamaguchi, Makoto Nakajima, and Tohru Suemoto, Phys. Rev. Lett. 105, 237201-1(-4) (2010)
4. Ultrafast time domain demonstration of bulk magnetization precession at zero magnetic, field ferromagnetic resonance induced by terahertz magnetic field, M. Nakajima, A. Namai, S. Ohkoshi, T. Suemoto, Optics Express 18, 18260-18268 (2010).
5. Splitting dynamics of nuclear wave packets in a Peierls insulator using femtosecond laser spectroscopy, Youtarou Takahashi, Keizo Yasukawa, Susumu Kurita, and Tohru Suemoto, Phys. Rev. B **81**, 081102-1 (-4) R (2010)
6. Photoinduced charge-transfer process in rubidium manganese hexacyanoferrate probed by Raman spectroscopy, R. Fukaya, M. Nakajima, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto, J. Chem. Phys. 131, 154505-1-9 (2009)
7. Study of photo-induced phenomena in VO<sub>2</sub> by terahertz pump-probe spectroscopy, M. Nakajima, N. Takubo, Z. Hiroi, Y. Ueda, T. Suemoto, Journal of Luminescence 129 (2009), 1802-1805
8. Synthesis of an Electromagnetic Wave Absorber for High-Speed Wireless

- Communication, A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, S. Ohkoshi, J. Am. Chem. Soc. 131, 1170 (2009).
9. Dynamics of the charge transferred states relevant to magnetic phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate, T. Suemoto, K. Ohki, R. Fukaya, M. Nakajima, H. Tokoro, S. Ohkoshi, J. Luminescence 129 (2009) 1775–1778 (2009)
  10. Propagation of a ballistic nuclear wavepacket on an adiabatic potential surface of a one-dimensional Br-bridged Pd complex without a self-trapped exciton state, Youtarou Takahashi, Hiroshi Kitagawa, and Tohru Suemoto, Phys. Rev. B **79**, 153103-1-4 (2009)
  11. Temperature dependence of photoinduced valence changes in rubidium manganese hexacyanoferrate probed by Raman spectroscopy, R. Fukaya, M. Nakajima, H. Tokoro, S. Ohkoshi and T. Suemoto, J. Phys. Conference Series **148** (2009) 012030-1-3
- [学会発表] (計 11 件)  
(国際会議 11 件)
1. K. Yamaguchi, M. Nakajima, T. Suemoto, Coherent Control of Spin Precessional Motion in Yttrium Orthoferrite with Impulsive Terahertz Pulse Excitations, The 35th International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz 2010), September 6, 2010, Rome, Italy.
  2. Y. Minami, M. Nakajima, and T. Suemoto, Effect of Prepulse on Intense THz Emission from Plasma Induced by Two-Color Laser Pulses, The 35th International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz 2010), September 9, 2010, Rome, Italy.
  3. M. Nakajima, Namai, S. Ohkoshi, and T. Suemoto, Free Induction Decay of Ferromagnetic Resonance Observed by Time Domain THz Spectroscopy in Nano-Ferromagnet  $\epsilon$ -Ga<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>, The 35th International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz 2010), September 9, 2010, Rome, Italy.
  4. Tohru Suemoto, Kota Terakawa and Yasuo Minami Yoshihiro Ochi, Noboru Hasegawa and Tetsuya, Kawachi Takuro Tomita, Minoru Yamamoto and Manato Deki, Soft X-ray interferometer for time-resolved diagnostics of laser-aided nano-fabrication (Poster), 17th International Conference on Ultrafast Phenomena, Jul 19-23, 2010, Colorado, USA
  5. Akifumi Asahara, Makoto Nakajima, Ryo Fukaya, Hiroko Tokoro, Shin-ichi Ohkoshi, and Tohru Suemoto, Photo-induced phase switching dynamics in RbMn[Fe(CN)<sub>6</sub>] probed by accumulation free mid-infrared spectroscopy, The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials (EXCON'10), Jul 14, 2010, Brisbane, Australia
  6. T. Suemoto, R. Fukaya, A. Asahara, M. Nakajima, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, Dynamics of photoinduced phase transitions in hexacyanoferrate studied by infrared and Raman spectroscopy (invited), The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials (EXCON'10), Jul 11-16, 2010, Brisbane, Australia
  7. Tohru Suemoto, Y. Takahashi, T. Koyama, M. Nakajima, Wave-packet propagation on unconventional adiabatic potential surfaces with bumps and crossings (invited), 8th International conference on excitonic Process in Condensed Matter (EXCON08), 2008.6.23-27, Kyoto, Japan
  8. M. Nakajima and T. Suemoto, We-P-150 Study of photo-induced phenomena in VO<sub>2</sub> by terahertz pump-probe spectroscopy, The

15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL・8), 2008.7.7-11, Lyon, France

9. T. Koyama, Observation of nuclear wave packets in the excited state of the F center in alkali halides, The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL・8), 2008.7.7-11, Lyon, France
10. Ryo Fukaya, Raman study of the charge transferred metastable state leading to the photoinduced magnetic phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate, The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL・8), 2008.7.7-11, Lyon, France
11. T.Suemoto, K.Ohki, R.Fukaya, M.Nakajima, H.Tokoro, S.Ohkoshi, Dynamics of the charge transferred states relevant to magnetic phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate (oral), The 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL・8), 2008.7.7-11, Lyon, France

(国内会議) 省略

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 電波吸収材料および当該電波吸収材料を用いた電波吸収体、並びに電磁波吸収率測定方法

発明者: 大越慎一, 生井飛鳥, 桜井俊介, 末元徹, 中嶋誠, 松本和幸, 後藤昌大, 佐々木信也

権利者: 東京大学, DOWA

種類: 特許権

番号: 2008-064939

出願年月日: 2008-03-13

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://suemoto.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末元 徹 (SUEMOTO TOHRU)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号: 50134052

(2) 研究分担者

中嶋 誠 (NAKAJIMA MAKOTO)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 40361662