

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月26日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22740207

研究課題名（和文） パルス放射光 X 線を用いた光誘起相転移ダイナミクスの解明

研究課題名（英文） Dynamics of Photoinduced Phase Transition Studied by Pulsed X-ray

研究代表者

野澤 俊介 (NOZAWA SHUNSUKE)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別助教

研究者番号：20415053

研究成果の概要（和文）：パルス放射光を用いた時間分解 X 線分光的手法により、光に誘起される電子状態変化をピコ秒の時間スケールで捉えることに成功した。本研究により、パルス放射光 X 線を用いることで過渡的なスピン状態や酸化数変化を元素選択的に追跡できることが実証された。

研究成果の概要（英文）：The photoinduced variation of electronic states was measured by a time-resolved x-ray spectroscopic method. This study showed that the transient spin and oxidation states can be tracked by the pulsed synchrotron x-ray.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：光物性

1. 研究開始当初の背景

光によって誘起される物性を理解し、それを応用して新たな光デバイスを実現することは今日の重要な研究課題である。特に材料物性の分野においては、光をトリガーとする金属絶縁体転移、誘電率増大、磁気転移などがデバイス開発の上できわめて重要な役割を担っており、光による物性変化のメカニズム解明が材料物性における一大テーマであることは言うまでもない。光誘起相転移ダイナミクスの研究は、微視的なサイトで起こる電子励起が、どのように巨視的な相転移に拡がっていくのか、光誘起相転移の駆動力を議

論する上で、さらには、その相転移現象の本質を知る上で、極めて重要である。さらには温度平衡状態では到達できない、過渡的な光励起状態を議論することは、光材料物質における基礎物性の理解を深めると同時に、新規高速スイッチングデバイス開発の観点からも必要不可欠である。

2. 研究の目的

時間分解 XAFS 測定による予備実験の結果を示す。図 1(a) 上部は低スピン基底状態を持つ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ (実線) と、高スピン参照試料の $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-CH}_3\text{-phen})_3]^{2+}$ (点線) の定常状

態で測定された各スペクトルである。理論計算を行うと本スペクトルは $1s-3d$ 吸収過程における、それぞれの終状態多重項から成っていることがわかる。一方、光励起における量子効率を考慮すると、図 1(a) 下部の実線で示した定常信号の差分スペクトルと、丸で示したレーザー励起後 50 ピコ秒の過渡信号差分スペクトルはスケールリングすることがでる。これは光励起による 1A_1 から 5T_2 への低スピン→高スピン転移を示しており、光誘起によって鉄のスピンの $S = 0$ から $S = 2$ に変化したことを表している。 γ で印した成分は光誘起によるスピン状態変化を反映し、その強度の時間発展を縦線で示したエネルギー位置で測定すると (図 1(b))、700 ピコ秒の寿命を持って強度変化していることがわかる。したがってピコ秒の時間領域においてスピン状態が異なる過渡的な励起状態が形成されていることが分かる。本研究の目的は光励起における、この電子状態変化をより直接的に追跡することである。

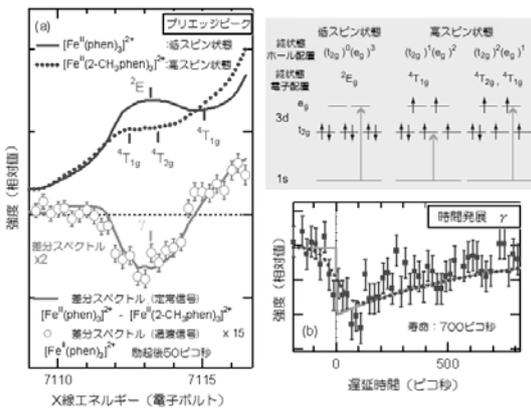


図 1 励起状態における電子状態変化

3. 研究の方法

スペクトルを測定する装置として X 線光子検出器型 2 次元検出器を用いた。この検出器は電気信号を入力することで光子検出のタイミングをナノ秒の時間制度でコントロールすることができる。異なる光源を用いて時間分解実験を行う際には、それら光源周波数の相違が問題となるが、本システムでは検出器に電子信号を与えることで検出を行うタイミングをコントロールし、この問題を解決した。また、X 線分析結晶として高分解能・高検出効率を実現するためにヨハン型円筒状結晶を採用した。本結晶を用いた分析システムは、試料からの発光を大きな立体角で捉え、エネルギー分散させた光を、その垂直方

向に集光させて検出器面に集めることができる。そのため、電子軌道間の相互作用に起因したサテライト構造等を、高い分解能で測定することが可能となっている。

4. 研究成果

新規開発したシステムを用いて、光によって超高速に誘起される電子状態変化の直接測定を試みた。背景で記述したように光による物性の変化は、その応答速度の高速性から次世代の光スイッチングデバイスの動作原理として近年非常に注目されている。今回実施した時間分解実験では、十分に予備実験を行ったために、見積り通りの変化量が得られ、極めて好調であった。そこでは、光励起による電子状態変化に起因したサテライト構造の出現や、それに伴う構造変化に起因した酸化状態の変化の観測等に成功している。これらを現在論文に投稿中である。

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 6 件)

- ① K. H. Kim, S. Muniyappan, K. Y. Oang, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, S. Koshihara, R. Henning, I. Kosheleva, H. Ki, Y. Kim, T. W. Kim, J. Kim, S. Adachi, and H. Ihee, Direct Observation of Cooperative Protein Structural Dynamics of Homodimeric Hemoglobin from 100 ps to 10 ms with Pump-Probe X-ray Solution Scattering, 査読有, Journal of the American Chemical Society, Vol. 134, (2012), 7001-7008.
- ② M. Hoshino, H. Uekusa, A. Tomita, S. Koshihara, T. Sato, S. Nozawa, S. Adachi, K. Ohkubo, H. Kotani, and S. Fukuzumi, Determination of the Structural Features of a Long-Lived Electron-Transfer State of 9-Mesityl-10-methylacridinium Ion, 査読有, Journal of the American Chemical Society, Vol. 134, (2012), 4569-4572.
- ③ 野澤俊介, 腰原伸也, 時間分解 X 線吸収微細構造法による過渡的な分子磁性と分子構造変化の動的解析, 光学, 査読有, Vol. 40, (2011), 222.

- ④K. Ichiyangi, H. Sekiguchi, S. Nozawa, T. Sato, S. Adachi, and Y. C. Sasaki, Laser-induced picosecond lattice oscillations in submicron gold crystals, 査読有, Physical Review B, Vol. 84, (2011), 024110-1-5.
- ⑤H. Ichikawa, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichiyangi, M. Chollet, L. Guerin, N. Dean, A. Cavalleri, S. Adachi, T. Arima, H. Sawa, Y. Ogimoto, M. Nakamura, R. Tamaki, K. Miyano, and S. Koshihara, Transient Photoinduced 'Hidden' Phase in a Manganite, 査読有, Nature Materials, Vol. 10, (2011), 101-105.
- ⑥野澤俊介, 佐藤篤志, 足立伸一, 腰原伸也, パルス放射光 X 線によって高速分子磁性変化と、それに伴う構造変化を見る-光エネルギーの有効利用を目指して-, 未来材料, 査読有, Vol. 10, (2010), 33-38.
- [学会発表] (計 12 件)
- ①野澤俊介, “X 線分光学的手法を用いたスピン状態ダイナミクスの研究”, 第 29 回 PF シンポジウム, つくば国際会議場, 2012 年 3 月 15-16 日
- ②野澤俊介, “cERL における利用研究ビームライン”, 第 29 回 PF シンポジウム, つくば国際会議場, 2012 年 3 月 15-16 日
- ③T. Sato S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S. Koshihara, S. Adachi, “Observation of the Observation of the 3MLCT state of $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ by picosecond Time-resolved Ru K-edge XAFS”, Q2XAFS, つくば国際会議場, 2011 年 12 月 8-9 日
- ④S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, M. Hoshino, H. Tokoro, S. Ohkoshi, S. Adachi, S. Koshihara, “Dynamic Investigation of Photoinduced Phase Transition by picosecond time-resolved XAFS”, Q2XAFS, つくば国際会議場, 2011 年 12 月 8-9 日
- ⑤M. Hoshino, T. Sato, A. Tomita, S. Nozawa, S. Adachi and S. Koshihara, “Time-Resolved Structure Analysis of Photo-Induced Molecular Dynamics in TTF-CA”, XXII International Congress and General Assembly of the IUCr, マドリッド, 2011 年 8 月 22-30 日
- ⑥S. Nozawa, “Dynamic Investigation of Photoinduced Phase Transition in Prussian blue analogs by picosecond time-resolved XAFS”, XXII International Congress and General Assembly of the IUCr, マドリッド, 2011 年 8 月 22-30 日
- ⑦T. Sato, S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S. Koshihara, M. Iwamura and S. Adachi, “Observation of the Photo-Excited State of $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$ by Picosecond Time-Resolved XAFS”, XXII International Congress and General Assembly of the IUCr, マドリッド, 2011 年 8 月 22-30 日
- ⑧野澤俊介, 佐藤篤志, 富田文菜, 星野学, 所裕子, 大越慎一, 足立伸一, 腰原伸也, “ピコ秒時間分解 XAFS を用いたプルシアンブルー類似体における光誘起構造転移ダイナミクス”, 第 28 回 PF シンポジウム, つくば国際会議場, 2011 年 7 月 12-13 日
- ⑨野澤俊介, “ピコ秒時間分解 XAFS を用いたスピנקロスオーバー錯体における光誘起構造転移ダイナミクスの研究”, 第 24 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 高エネルギー加速器研究機構, 2011 年 1 月 7-10 日
- ⑩野澤俊介, 佐藤篤志, 富田文菜, 星野学, 所裕子, 大越慎一, 足立伸一, 腰原伸也, “ピコ秒時間分解 XAFS を用いた鉄-コバルトシアノ架橋錯体における光誘起相転移ダイナミクス”, 第 22 回配位化合物の光化学討論会, 立山国際ホテル, 2011 年 1 月 7-10 日
- ⑪野澤俊介, “超短パルス放射光による動的構造解析”, 埋もれた界面の X 線・中性子解析に関するワークショップ, 物質・材料研究機構 千現地区, 2010 年 11 月 30 日
- ⑫S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, M. Hoshino, H. Tokoro, S. Ohkoshi, S. Adachi, S. Koshihara, “Dynamic Investigation of Photoinduced Phase Transition by picosecond time-resolved XAFS”, 37th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, バンクーバー, 2010 年 7 月 11-16 日

[その他]

ホームページ等

<http://pfwww.kek.jp/adachis/NW14/NW14.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野澤 俊介 (NOZAWA SHUNSUKE)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別助教

研究者番号：20415053

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし