



2010年11月17日

報道機関 各位

東北大学大学院理学研究科  
自然科学研究機構 分子科学研究所  
東北大学金属材料研究所  
科学技術振興機構 (JST)

電子の氷を光で融かす一瞬を捉える  
～光が有機物質を変える瞬間の超高速スナップショット～

<概要>

東北大学大学院理学研究科の岩井伸一郎教授、自然科学研究機構 分子科学研究所の米満賢治准教授、山本薫博士、東北大学金属材料研究所の佐々木孝彦教授らのグループは、光の照射によって、有機物質の色や電気伝導度が大きく変化する現象（光誘起相転移現象<sup>注1)</sup>の、最初の瞬間を捉えることに成功しました。本研究結果は、平成22年12月3日（米国東部時間）発行（予定）の米国物理学会誌 *Physical Review Letters* に受理され、オンライン版で近日中に公開されます。

**背景** ごく最近、電荷秩序絶縁体<sup>注2)</sup>と呼ばれる有機物質において、光誘起相転移をはじめとする、通常の半導体では見られない非線形な光、電場応答（光や電場の大きさを変化させたとき、その応答が、比例関係から予想されるよりも大きく増大すること）が相次いで報告されています。電荷秩序絶縁体は、電子間に働くクーロン反発<sup>注3)</sup>によってその運動が凍結した、電子の結晶（ウィグナー結晶<sup>注4)</sup>）とも言うべきものです。光誘起相転移などの非線形現象は、このような“電子の氷”に特有の光応答であって、凍結した電子（＝絶縁体、図1(a)）が、光照射によって融解し、動きやすくなる（＝金属、図1(b)）ことが関係していると考えられています。“電子の氷”（＝電荷秩序）は、わずかな温度や圧力の変化によって常伝導－超伝導転移や強誘電－常誘電転移などを起こすことが報告あるいは示唆されています。従って、その光融解は、絶縁体から金属への転移だけではなく、より機能的な物性の光制御を実現する可能性をも秘めています。しかし、この現象はあまりにも高速に起こるため、光がどのように電子状態を変化させ、相転移を引き起こすのか、という最も基本的な疑問が解かれていませんでした。

**研究内容** 光は、電場（と磁場）の振動であることが知られています。本研究では、その振動の3周期分に匹敵する極めて短いパルス光（波長 1.5 ミクロン、パルス幅 12 フェムト秒；1 フェムト秒は、千兆分の一秒。図 2；パルスの発生装置の概観）を用いたポンププローブ分光<sup>注5)</sup>によって、二次元有機物質（ $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、BEDT-TTF=ビスエチレンジシオテトラシアフルバレンの略）における電荷秩序の融解のダイナミクス、すなわち、“電子の氷”が光によってどのように解け、絶縁体から金属へと変化するのか？という問題を明らかにしました。

絶縁体から金属への変化は、大きな反射率の増加を伴います。図 3 は、絶縁体から金属への転移を表す反射率変化の時間変化（図 3(a)）と、電子や原子の運動を反映する振動成分（図 3(b)）です。図 4 に示した振動成分のスペクトログラム（=振動数の時間経過に伴う変化）から、以下のように、電子の氷が光によって駆動された凍結電子の振動によって融解し始める様子がわかりました。

i) 結晶格子を組み、凍結していた電子群は、光が電荷秩序状態（低温相）に照射された瞬間、一糸乱れぬ振動（コヒーレント振動）を開始します(図 1(a)および図 4(i))。この電子群のコヒーレントな振動によって、15 フェムト秒という極めて短い時間の間に凍結していた電子は融解を始めます。

ii) この電子のコヒーレント振動は、約 50 フェムト秒後には、電子の数千倍重い原子にもその影響を及ぼし始めます。まず、BEDT-TTF 分子内の炭素二重結合が一斉に伸縮振動を開始します（図 4(ii)）。

iii) その後、分子内のより多数の原子が同時に動くような他の振動も順次巻き込みながら電荷秩序の融解が進行します（図 4(iii)）。

本研究では、このような電子による相転移現象を、“光の振動数のひとゆれ”にも迫る究極的短時間でスナップショット観測することに初めて成功しました。

**今後の展開** 本研究で観測された、光誘起相転移へとつながるコヒーレントな電子や原子の振動は、物質のより精密な操作への道を拓くと期待されます。分子の光化学反応が、コヒーレント制御<sup>注6)</sup>と呼ばれる方法によって光操作されていることはよく知られています。この方法では、フェムト秒パルス列によって物質に生成された、電子や原子の振動を互いに干渉させることによって光化学反応の効率を制御できます。これまで、光誘起相転移のコヒーレント制御ができなかった理由は、初期過程が複雑かつ高速であるため、制御すべき電子や原子の振動数がわからなかったことにあります。本研究によって、光誘起相転移へとつながる電子や原子の振動数が明らかになった今、光誘起相転移のコヒーレント制御も可能になります。コヒーレント制御によって、超高速光スイッチングデバイスへの応用に向けた光転移効率の増大や、光誘起超伝導などの新規な光相転移の実現も期待できます。

本成果は、J S T 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究（CREST）「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」研究領域における研究課題「先端超短パルス光源による光誘起相転移現象の素過程の解明」（研究代表者：岩井 伸一郎）によって得られたものです。

## <用語解説>

### 注1) 光誘起相転移

光の照射によって、物質の色、電気伝導度、磁性などが非熱的に変化する現象。遷移金属酸化物、錯体や有機電荷移動錯体など様々な物質において報告されている。フェムト秒レーザーを光源として用いることにより、伝導性や磁性などの超高速（～テラビット/秒）光スイッチの動作原理となることが期待されている。

### 注2) 電荷秩序絶縁体

電荷秩序とは、電子間に働くクーロン反発エネルギーによって、異なる価数のサイト（イオン、分子）が周期的に配列した状態である。このような状態では、電荷は自由に動き回ることができず、物質は絶縁体となる。よく知られた例として、マグネタイト（磁鉄鉱）におけるフェルバー転移がある。電荷秩序は、原子や分子の配列によらず純粹に電子間の相互作用で生まれるウィグナー結晶（注4参照）にも喩えられる。電荷秩序を示す物質では、強誘電性、超伝導などの多彩な物性が観測されており、その関連性が議論されている。

### 注3) クーロン反発

固体中の電子や正孔は、1つの原子や分子のみに属するのではなく、結晶全体を動き回る性質を持つ。一方、物質中にはたくさんの電子が存在するため、互いにクーロン力によって避け合う結果、自由に動けなくなってしまうことがある。電子が動き回る性質と避けあって動けなくなる性質は、それぞれ運動エネルギーとクーロン反発エネルギーによって特徴付けられる。これらの2つのエネルギーの相対的な大きさによって、その物質の電気的特性が金属の状態になるか絶縁体の状態になるのかが決まる。

### 注4) ウィグナー結晶

ウィグナー結晶は、電子の結晶である。クーロン相互作用の強い極限で電子が結晶化することは、古くから予想されており、実際に、液体ヘリウム表面の二次元電子系において三角格子状のウィグナー結晶が発見されている。固体では、上記（注2）のフェルバー転移のほか、量子細線を平行に並べた系においても観測されている。

### 注5) ポンププローブ分光

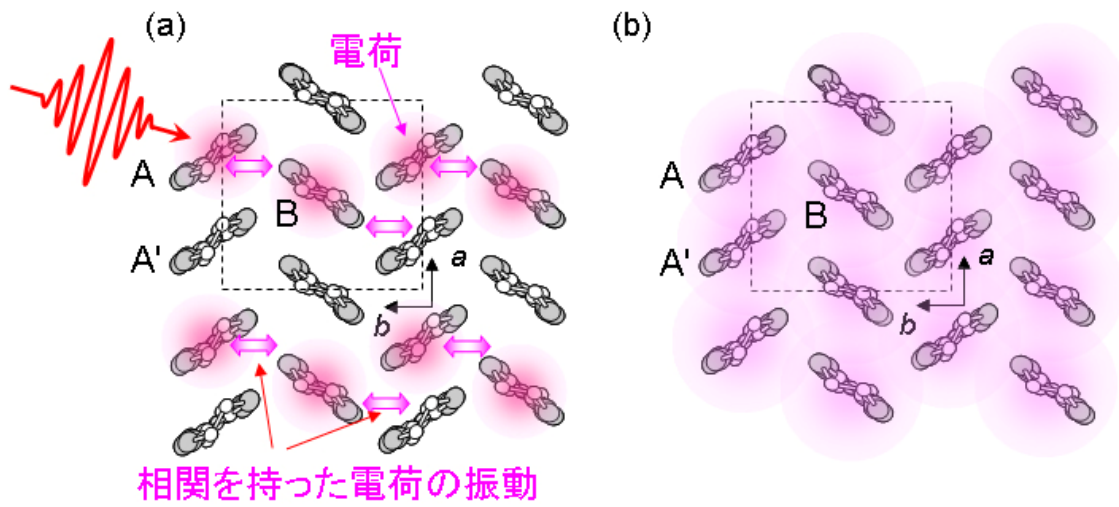
ポンプ光（励起光）を物質に照射することで起こされる電子状態や構造の変化を計測するため、続けてプローブ光（計測光）を物質に照射して反射率や透過率の変化を調べる方法をポンププローブ分光法と呼ぶ。ポンプ光、プローブ光にそれぞれ幅10フェムト秒のパルス光を用いて、ポンプ光とプローブ光の照射時間差を光学遅延回路で制御することにより、超高速時間分解分光が可能になる。この計測法は、半導体中の光キャリアダイナミクスや分子の光解離ダイナミクス、光合成の初期過程などさまざまな光プロセスの素過程を明らかにするのに用いられてきた。

### 注6) コヒーレント制御

一定の時間間隔のフェムト秒パルス列によって物質に生成された、電子の分極や原子の振動を互いに干渉させることによってそれらの振幅を増大、抑制させることができる。一部の

分子の光化学反応においては、このパルス列による干渉によって効率を変化させることができる。このような物質中に光生成された波の位相によって光応答を制御する方法は、コヒーレント制御と呼ばれており、単一のパルスの照射では達成できない、物質の高度な光操作の方法として期待されている。

<参考図>



電荷秩序(電子の氷)

金属

図1 電荷秩序絶縁体  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の二次元分子配列の模式図

- (a) 電荷秩序 (低温相) 電荷 (赤) は、クーロン反発によって凍結し、ウィグナー結晶を形成している。電荷秩序の光融解は、凍結した電荷の振動 (図中の両矢印) によって始まる。
- (b) 金属相 (高温相) 電荷は、均一に広がっている。

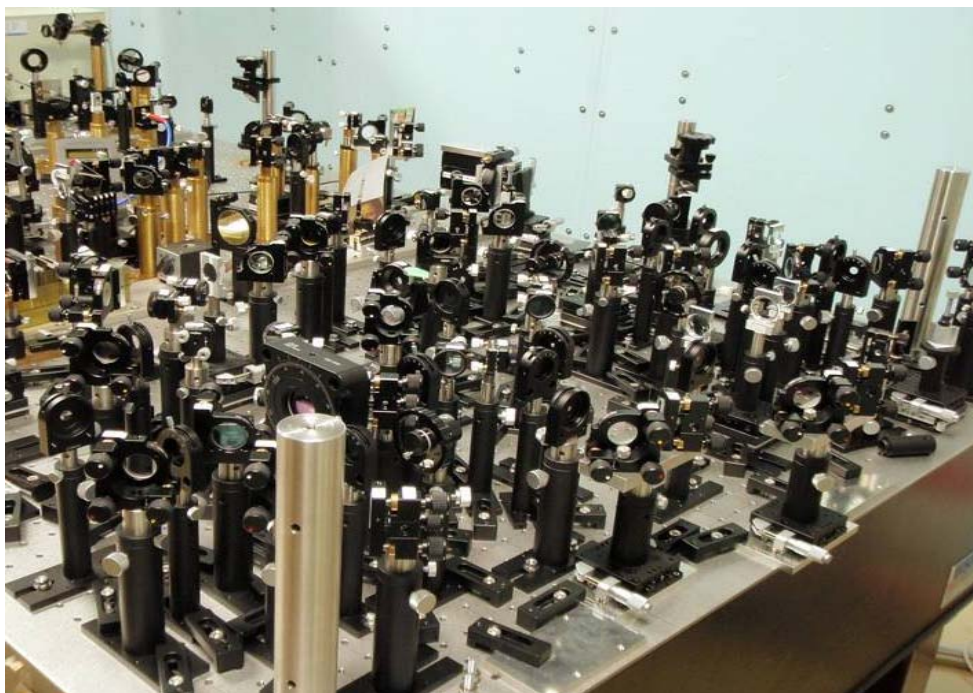


図2 赤外3サイクルパルス発生装置の概観

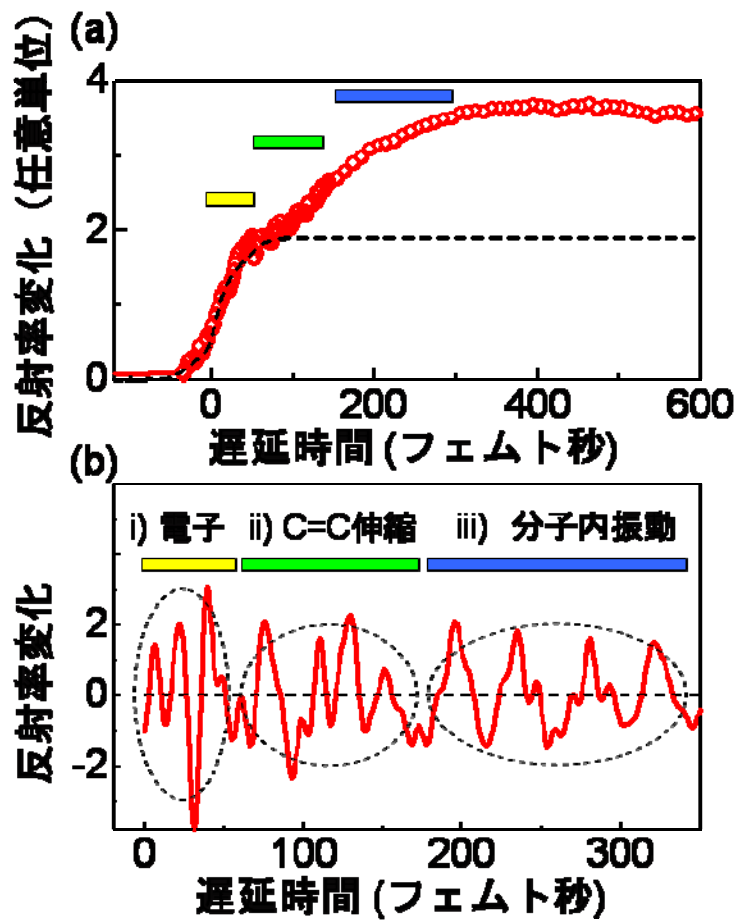


図3 光誘起絶縁体－金属転移に伴う反射率変化 ( $\Delta R/R$ ) の時間経過(光照射後の遅延時間)に対する変化

- (a) 電荷秩序の融解(絶縁体－金属転移)を反映する反射率変化の時間経過に伴う変化。電荷秩序の融解は、時定数 15 フェムト秒の立ち上がり(点線)によって始まる。
- (b) 反射率変化の時間経過に伴う変化(図3(a))から、高周波振動成分 ( $>200 \text{ cm}^{-1}$ ) だけを抜き出した波形。ただし、縦軸は図3(a)の  $1/100$ 。振動波形のふるまいは、i) 電子の振動、ii) 炭素二重結合の伸縮振動、iii) より多数の原子が動く分子内振動の三段階に分けられる。



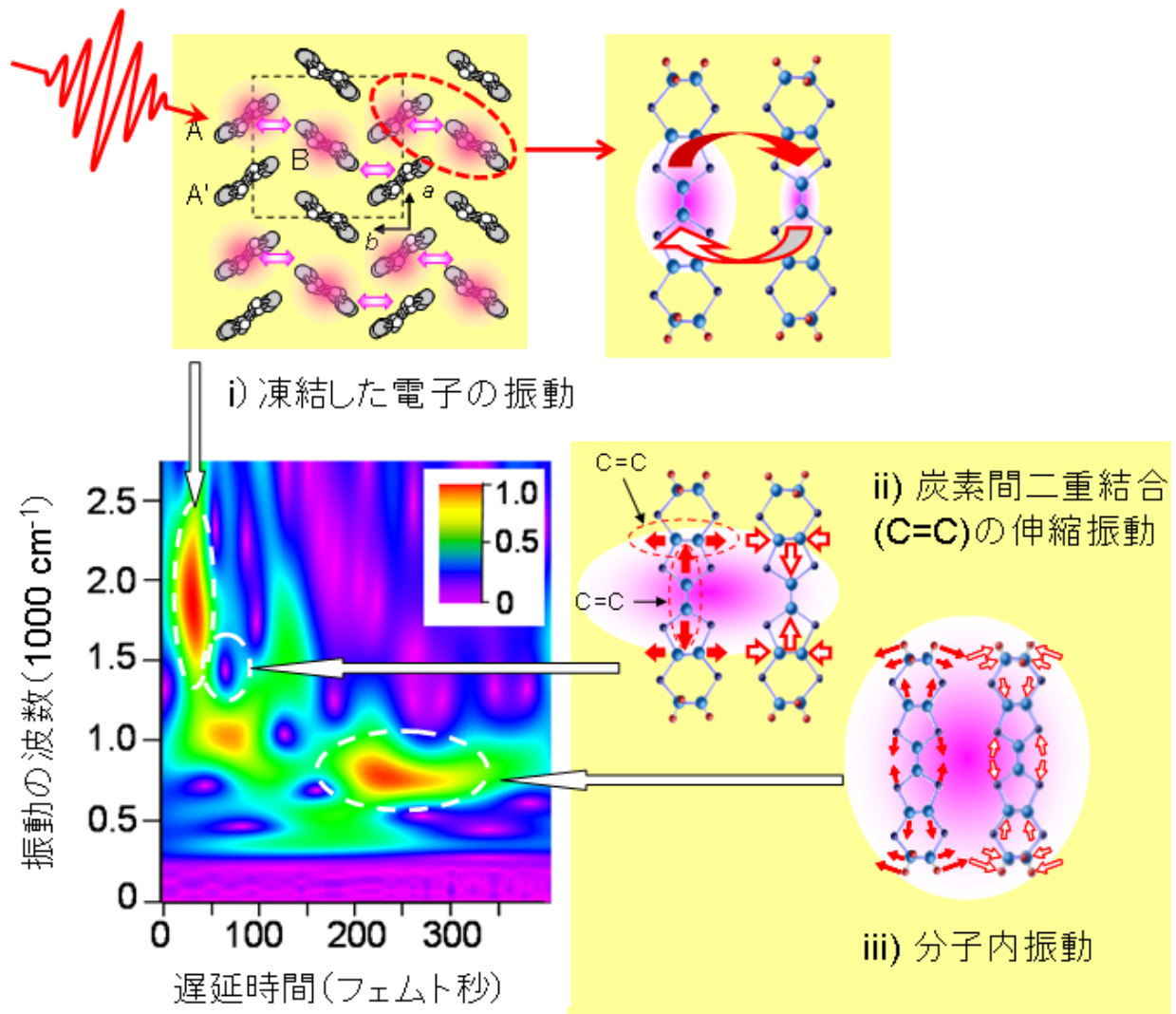


図4 図3(b)に示した高周波振動成分の振動波形解析（ウェーブレット変換）によって得られたスペクトログラム（振動数の時間発展）と、電子/原子の振動の模式図。

- i)** < 50 フェムト秒；互いのクーロン反発によって凍結した電子が、光の電場によって振動している。
- ii)** 50-150 フェムト秒；電子の振動が、コヒーレンスを保ったまま炭素間二重結合（C=C）の伸縮振動と相互作用（干渉）している。
- iii)** 150 フェムト秒以降；分子内のより多数の原子が振動し始める。

<論文名および著者名>

“Early-stage dynamics of light–matter interaction leading to the insulator-to-metal transition in a charge ordered organic crystal”

(有機電荷秩序結晶における光と物質の相互作用の初期過程)

Y. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, \*S. Iwai, T. Sasaki,  
K. Yamamoto, and K. Yonemitsu (\*corresponding author)

掲載紙：Physical Review Letters (米国物理学会誌)

掲載予定日：平成22年12月3日 (米国東部時間)

(お問い合わせ先)

<研究に関すること>

東北大学大学院理学研究科 物理学専攻

岩井 伸一郎 教授

Tel : 022-795-6423

E-mail : s-iwai@m.tains.tohoku.ac.jp

伊藤 弘毅 助教

Tel : 022-795-6463

自然科学研究機構 分子科学研究所

米満 賢治 准教授

Tel : 0564-55-7312

E-mail : kxy@ims.ac.jp

<JSTの事業に関すること>

科学技術振興機構

イノベーション推進本部 研究領域総合運営部

河村 昌哉 (カワムラ マサヤ)

〒102-0075 東京都千代田区三番町5 三番町ビル

Tel : 03-3512-3531 Fax : 03-3222-2066

E-mail : crest@jst.go.jp