

光で物質を変える，創る．

Keyword: 光誘起相転移

1. 光誘起相転移；フォトクロミズムとの違い

光の照射による物質の変質は，人工色素の退色，植物における光合成反応，視覚の初期プロセスや格子欠陥生成などの例に見られるように，一世紀以上にもわたって活発な研究の舞台であり続けている．しかし，1990年代の初めに π 共役高分子のポリジアセチレンにおいて見出された，光照射によるA相（金色）-B相（緑色）の双方向の色の变化¹⁾は，こうしたいわゆるフォトクロミズムとは，構造や電子状態の巨視的な変化であるという点で，本質的に異なっている．このような光照射による物質の巨視的な変化は，光誘起相転移と呼ばれている．²⁻⁴⁾ 図1に示すように，色だけでなく電気伝導性 (a)，磁性 (b)，誘電性など様々な固体の特性が，フェムト秒，ピコ秒時間領域で瞬時に変化する場合もあり，超高速スイッチの動作原理としても期待されている．スピנקロスオーバー錯体やプルシアンプルーなどペロプスカイト型構造を持つ遷移金属（コバルト，鉄）-シアノ錯体が $S=0$ （低スピン）から $S=2$ （高スピン）状態へ変化するスピン転移（図2(a)），ドナー（D）-アクセプター（A）分子が交互積層した擬一次元分子性結晶の中性からイオン性への転移（図2(b)），分子性結晶における電荷秩序絶縁体から金属への転移（図2(c)）などが観測されている．そのほかにも銅酸化物やマンガノ酸化物，遷移金属カルコゲナイト，ハロゲン架橋金属錯体の電子，磁気転移を対象とした研究が，基礎（非平衡の多体問題）と応用（超高速スイッチ）の両面から行われている．

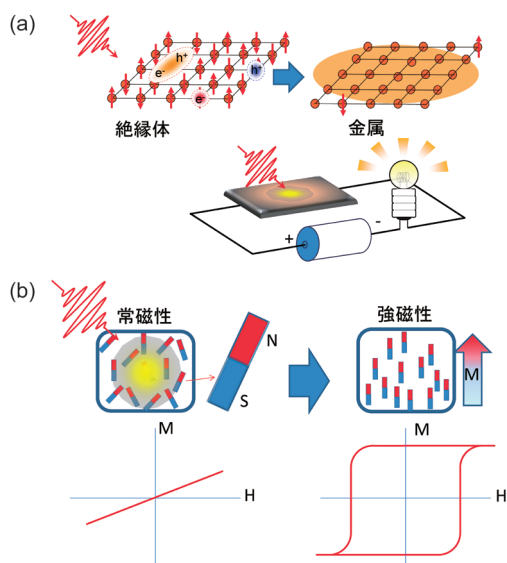


図1 光誘起相転移の模式図．

2. 協力現象としての光誘起相転移

光励起が巨視的な物性変化へと至るためには，光キャリアや励起子が協力的な電子間相互作用や電子-格子相互作用を経て集団的な応答へと成長する必要がある．このことを図3のようなポテンシャル図を用いて言い換えると，基底状態と拮抗する準安定状態を光などの外部刺激によって顕在化する，ということになる．特に興味深いのは，基底状態とのエネルギーの差が，熱エネルギー ($k_B T$) よりもはるかに大きい準安定相である．この，光励起によってのみ実現可能な非平衡物質相の実在性，実現性の探索が，光誘起相転移の研究の重要な目標の一つとも言える．本稿では具体的な研究の方向性として a) 光誘起相の電子状態や構造の同定，b) 初期過程の解明，c) 新しい光誘起相転移の探索，という三つの課題について解説したい．

3. 何をを目指すのか？

a) 光誘起相の電子状態や構造の同定

現在の研究の主要な舞台である強相関電子系では，光誘起相の寿命はしばしば短く（～ピコ秒）電気伝導性や磁性，構造を直接測定することが難しい．そのため，従来は主に可視光領域のフェムト秒レーザーを用いたポンプ・プロー

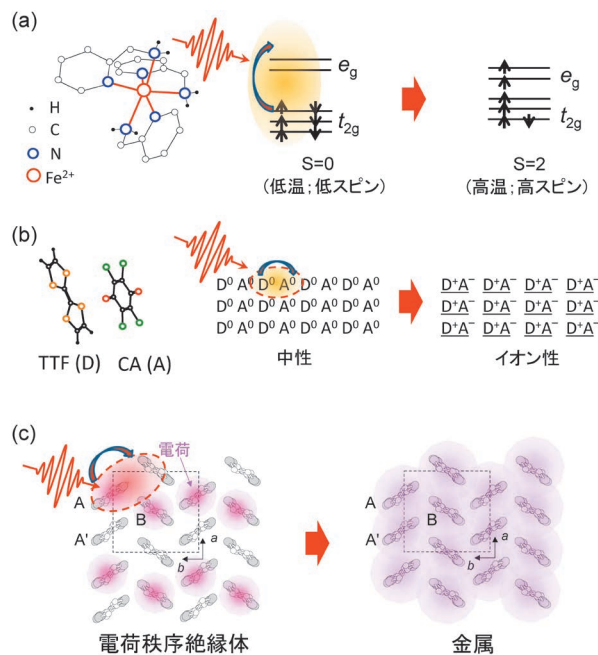


図2 (a) 鉄-シアノ錯体における光スピン転移の模式図．(b) 擬一次元分子性結晶 (TTF-CA) における光誘起中性-イオン性転移の模式図．(c) 二次元分子性結晶 (BEDT-TTF 錯体) における光誘起絶縁体-金属転移の模式図．

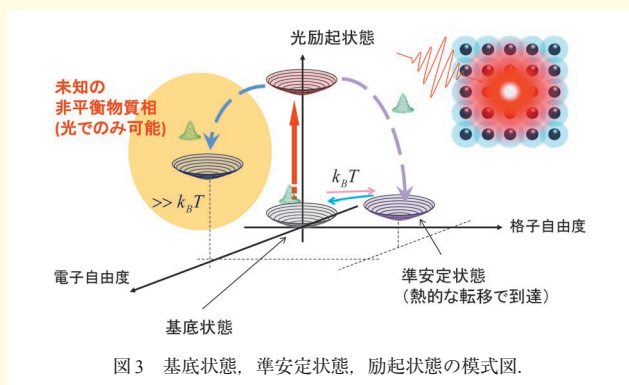


図3 基底状態、準安定状態、励起状態の模式図。

ブ分光が主な測定手法であった。しかし、中赤外光やテラヘルツ光の発生技術の飛躍的な進歩によって、現在では低エネルギー（数百 meV～meV）領域の過渡測定が可能になっている。光誘起絶縁体-金属転移や電荷密度波、超伝導や強誘電性に関係した低エネルギー集団励起、フォノンの光応答の測定に威力を発揮している。また、この10年ほどの間に、時間分解の光電子分光、X線および電子線構造解析も可能になり、光誘起相の構造的な対称性や波数空間における電子状態がより直接的に分かるようになった。

b) 初期過程の解明

光誘起相転移のダイナミクスは、光キャリアや励起子の生成が、互いに相関を持った $\sim 10^{23}$ 個におよぶ多数の電子や原子の配列の巨視的な変化へ至る複雑な過程であり、時間領域にしてフェムト秒から秒、時間まで実に15桁以上にわたる。その広大な時間領域の中で、数フェムト秒（以下）という時間スケールは、光励起状態と相転移をつなぐ重要な鍵となる。例えば、モット絶縁体や電荷秩序絶縁体における光誘起絶縁体-金属転移の機構は、光キャリアドープによる軌道占有数（フィリング）の変化として理解できる。しかし、その初期過程は、高周波電子分極が、電子間相互作用を介して多電子を駆動するダイナミックなものであり、静的なフィリングの変化とは異なるものである。現在、電子間相互作用（1～10フェムト秒程度）や電子-格子相互作用（およそ10～数百フェムト秒程度）を実時間で捉える試みが進行している。高周波電場振動である光が、どのように電子や原子を駆動して相転移に至るのかという“からくり”が、数年のうちに明らかになると期待される。

c) 新しい光誘起相転移の探索；秩序融解から形成へ

多くの光誘起相転移は、低対称（低温相）から高対称（高温相）へ、秩序から無秩序へと向かう。相転移が唯一の自由度によって記述されている場合、光励起によって、物質がエネルギーとエントロピーの増大する高温相側へ移行するのは自然である。しかし、複数の自由度が競合すれば事情はより複雑になる。電荷秩序が融解する過程で、別のパターンの秩序が過渡的に表れたり、三角格子の幾何学的な

フラストレーション効果によって抑制されていた秩序が光励起によって回復する可能性、さらにはストライプ秩序と高温超伝導が競合する物質では、光誘起超伝導の可能性についても議論されている。光誘起相転移の研究は、秩序を壊すことから、新たな秩序を創ることへ、そのフェーズを変えつつある。

4. 今後の展開

物質が秘めている特質を光によって最大限に生かすためには、物質開拓や物性の理解とともに、先端光源や測定技術の開発と最適化、および理論解析のバランスの良いコラボレーションが不可欠となる。物質開拓の立場からは、強固で唯一の秩序を持つ物質だけでなく、電荷・スピン・軌道間の相互作用、あるいは幾何学的なフラストレーション効果によって複数の秩序が互いに抑制された“液体”や“ガラス”状態にある系なども今後は対象となるだろう。測定技術に関しては、少なくとも100フェムト秒程度の時間領域に関する限り、これまで主役を務めてきたレーザー分光は、もはや唯一の超高速測定法ではない。最近目覚ましい進展を遂げているX線や電子線の構造解析や光電子分光の時間分解測定技術は、光測定だけでは分からなかった、構造や電子状態の様々なダイナミクスを詳細に明らかにしつつある。一方、電子間相互作用によって支配される初期過程の解明には、数フェムト秒からアト秒領域への挑戦が必要であるが、この時間領域では、今後もレーザー分光が開拓的役割を果たすだろう。また、現在開発が進んでいる瞬時電場強度がMV (10^6 V)/cmを超える高強度の数フェムト秒極超短光パルスやテラヘルツパルスは、電子や格子を大振幅で加速、駆動する新しい形の光と物質の相互作用を我々に見せてくれるに違いない。ここで述べたような実験の進歩によって実現されつつある多電子系の非平衡物質相は、あまりにも複雑であり、しばしば、実験家の直感的理解を凌駕する。そこでは、理論的な予測が不可欠であることが近年再認識されている。物質開拓、測定技術の向上、理論の有機的な連携によって今後数年の間にこの分野の大きなブレイクスルーがあると期待される。

参考文献

- 1) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Takeda and T. Koda: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1148.
- 2) K. Nasu, eds.: *Photoinduced Phase Transition* (World Scientific, Singapore, 2004).
- 3) M. Gonokami and S. Koshihara, eds.: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 011001 —Special Topic on Photo-Induced Phase Transition and Their Dynamics.
- 4) K. Yonemitsu and K. Nasu: Physics Reports **465** (2008) 1.

岩井伸一郎（東北大学大学院理学研究科）

（2013年12月22日原稿受付）