

## 光励起による超高速原子変位の観測 —電子軌道と原子結合の光制御—

### 1. 発表者：

出田真一郎（分子科学研究所 極端紫外光研究施設 助教／研究当時：東京大学大学院工学系研究科 日本学術振興会 特別研究員）

下志万貴博（理化学研究所 創発物性科学研究センター 研究員／研究当時：東京大学大学院工学系研究科 助教）

石坂 香子（東京大学大学院工学系研究科 教授）

石井 博文（研究当時：岡山大学大学院自然科学研究科 修士2年）

工藤 一貴（岡山大学異分野基礎科学研究所 准教授）

野原 実（岡山大学異分野基礎科学研究所 教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆高い時間分解能（ $10^{-13}$ 秒）を有するパルス電子ビームを用いて、これまでにない超高速の原子変位の直接観測に成功した。
- ◆光で電子軌道を変調することにより結晶構造を制御する新しいメカニズムを提唱した。
- ◆光メモリ等のデバイス開発につながる超高速スイッチングや原子結合の光制御への可能性を示唆するものである。

### 3. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科の出田真一郎日本学術振興会特別研究員(研究当時)、下志万貴博助教(研究当時)、石坂香子教授らの研究グループは、岡山大学異分野基礎科学研究所の石井博文大学院生、工藤一貴准教授、野原実教授らの研究グループ及びドイツのマックスプランク研究所との共同研究のもと、時間分解電子線回折法 (Ultrafast Electron Diffraction: UED、注1) を用いて、これまでにない超高速の原子位置の変化 (原子変位) を観測することに成功しました。この手法は、レーザーによって作り出したパルス状の電子ビームを用いて物質の回折像を取得することにより、超高速で変動する結晶の原子変位の様子をストロボ撮影するものです。本研究では、特殊な原子結合と結晶構造をもつイリジウムダイテルライド ( $\text{IrTe}_2$ ) のダイナミクスを観測しました。実験データを詳細に解析することにより、光励起 (れいき) により特定のイリジウム電子軌道 (注2) が直接変調されることで、イリジウム同士の強い結合に基づく結晶構造が超高速で崩壊及び再構成することを世界で初めて明らかにしました。本研究の成果を礎に、今後は、光メモリ等のデバイス開発につながる超高速スイッチングや原子結合の光制御へ向けた研究が広く展開されることが期待されます。

本研究成果は2018年7月27日 (米国東部夏時間) に米国科学誌「Science Advances」で公開される予定です。

本研究は、東京理科大学特定研究助成金、並びに日本学術振興会・科学研究費助成事業・若手研究B (15K17709) の助成を受けました。

#### 4. 発表内容：

##### 〈研究の背景・先行研究における問題点〉

私達の身の回りの固体物質は、非常に多く（1立方センチメートル当たり $10^{23}$ 個程度）の原子がお互いに結合し構成する結晶からなります。原子間の結合は通常の物質では非常に強く堅いのですが、強い光照射や電場などにより壊れる場合があることが知られています。原子間の結合がどのような過程を経て壊れたり再生したりするのかを解明することは、物質の光・電場制御などの新機能の探索や、光・電場による破壊などの物性評価を行う上でとても重要になります。ところが、原子のサイズは非常に小さいためその動きは非常に高速であり、結晶構造を形成する原子結合の変化をリアルタイムで捉えるのは、これまでの一般的な実験手法では困難とされてきました。このような背景のもと、近年では極めて短い時間幅（ $10^{-13}$ 秒程度）のパルスをもつレーザーとその周辺技術の飛躍的な進歩により、非平衡状態における物質の構造変化をストロボ撮影のようにして直接観測する手法が開発されてきました。

##### 〈研究の内容〉

本研究では、ドイツ・ハンブルクにあるマックスプランク研究所の R. J. Dwayne Miller グループとの共同研究により、時間分解電子線回折を用いてイリジウムダイテルライド（IrTe<sub>2</sub>）の結晶構造のダイナミクスを調べました（図1、2）。IrTe<sub>2</sub>はイリジウム原子同士が非常に強く結合し、それにより250ケルビン（-23℃）以下の低温において元々の結晶周期とは異なる新しい周期の構造（超構造と呼ばれます）が重畳して形成される興味深い物質です。この超構造を反映して、図1の左（室温）と右（低温）を比べることにより、結晶の回折像に大きな違いが出ていることがわかります。ここで用いた時間分解電子線回折とは、パルスレーザーを電子銃に照射することによりパルス電子ビームに変換し、これを用いて試料の電子線回折像をストロボ撮影することにより結晶構造の動的な情報を調べることのできる手法です。時間分解電子線回折によりIrTe<sub>2</sub>の結晶構造の時間変化を調べた結果、他の物質群ではこれまで報告されたことのない約200フェムト秒（1フェムト秒= $10^{-15}$ 秒）という超高速の原子の位置変化（原子変位）が光照射の直後に生じる様子を直接観測することに成功しました（図2）。これは、イリジウムの原子結合に由来する超構造が超高速で崩壊し、再構成されることを意味しています。更に、時間分解光学測定（注3）により得られる電子構造の情報及び、密度汎関数法（注4）による解析を組み合わせて考察を行うことにより、この原子結合に寄与するイリジウムの特定の電子軌道（ $d_{xy}$ 軌道）が光励起により直接変調されることで、超高速な原子変位が引き起こされる新しいメカニズムを提唱しました。

##### 〈社会的意義・今後の予定〉

本研究により、光励起（れいき）により超高速で結晶構造を別の状態へ切り替えることができる超高速スイッチングや原子結合の光制御などに向けた応用展開の可能性が期待されます。また報告されている研究例が少ないこともあり、今後は、他の物質群でも電子と原子がどのように密接に関連し特徴的な物性を示すか研究を進めていくことが重要です。本研究を礎に、物質の隠されたダイナミクスをより詳細に調べることで、今後の物質科学を大いに発展させていくことが期待されます。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：*Science Advances*（米国時間7月27日にオンライン版掲載予定）

論文タイトル：Ultrafast Dissolution and Creation of Bonds in IrTe<sub>2</sub> Induced by Photodoping

著者：S. Ideta, D. Zhang, A. G. Dijkstra, S. Artyukhin, S. Keskin, R. Cingolani, T. Shimojima, K. Ishizaka, H. Ishii, K. Kudo, M. Nohara, and R. J. Dwayne. Miller

DOI 番号：10.1126/sciadv.aar3867

アブストラクト URL：<http://advances.sciencemag.org/content/4/7/eaar3867>

## 6. 問い合わせ先：

分子科学研究所 極端紫外光研究施設

助教 出田 真一郎（いでた しんいちろう）

（研究当時：東京大学大学院工学系研究科 日本学術振興会 特別研究員）

理化学研究所 創発物性科学研究センター

研究員 下志万 貴博（しもじま たかひろ）

（研究当時：東京大学大学院工学系研究科 助教）

東京大学大学院工学系研究科

教授 石坂 香子（いしざか きょうこ）

岡山大学異分野基礎科学研究所

教授 野原 実（のほら みのる）

## 7. 用語解説：

### （注1）時間分解電子線回折法

電子線回折法とは、結晶に入射した電子ビームがその周期性を反映し生成する回折パターンを解析することにより、物質の結晶構造（対称性や格子定数）を理解することができる手法である。時間分解電子線回折法は、パルス状の電子ビームとレーザーパルスを互いの時間差を変えながら試料に入射し、その都度回折像を得る手法である。レーザーパルスの照射により変化する物質の結晶構造を、時々刻々と変化する回折像から捉えることができる。

### （注2）電子軌道

電子軌道は量子力学において波動関数で記述され、原子核周りの電子がどの位置にどれぐらいの確率で存在するかの分布として模式的に表される。その形状に応じて、*s*、*p*、*d*軌道などと分類される。IrTe<sub>2</sub>ではイリジウムの *d* 軌道とテルルの *p* 軌道が主な役割を果たしている。

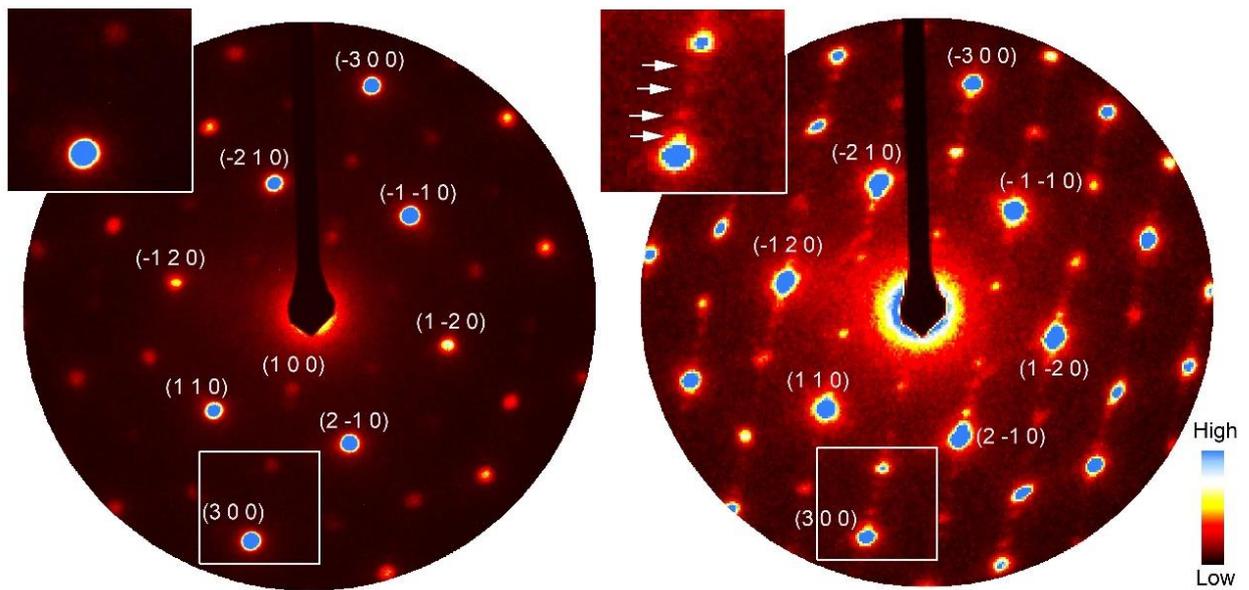
### （注3）時間分解光学測定

物質の光反射率や光透過率の時間変化を調べる手法。試料を励起するレーザーパルスと光学測定を行うレーザーパルスとの時間差を変えながらストロボ撮影を行うことにより、主に電子状態の時間変化に関する情報を得ることができる。

#### (注 4) 密度汎関数法

電子系のエネルギーを電子密度から計算する手法。分子や固体などにおける電子集団の状態や性質を調べるために用いられる汎用的な量子力学の手法である。

#### 8. 添付資料 :



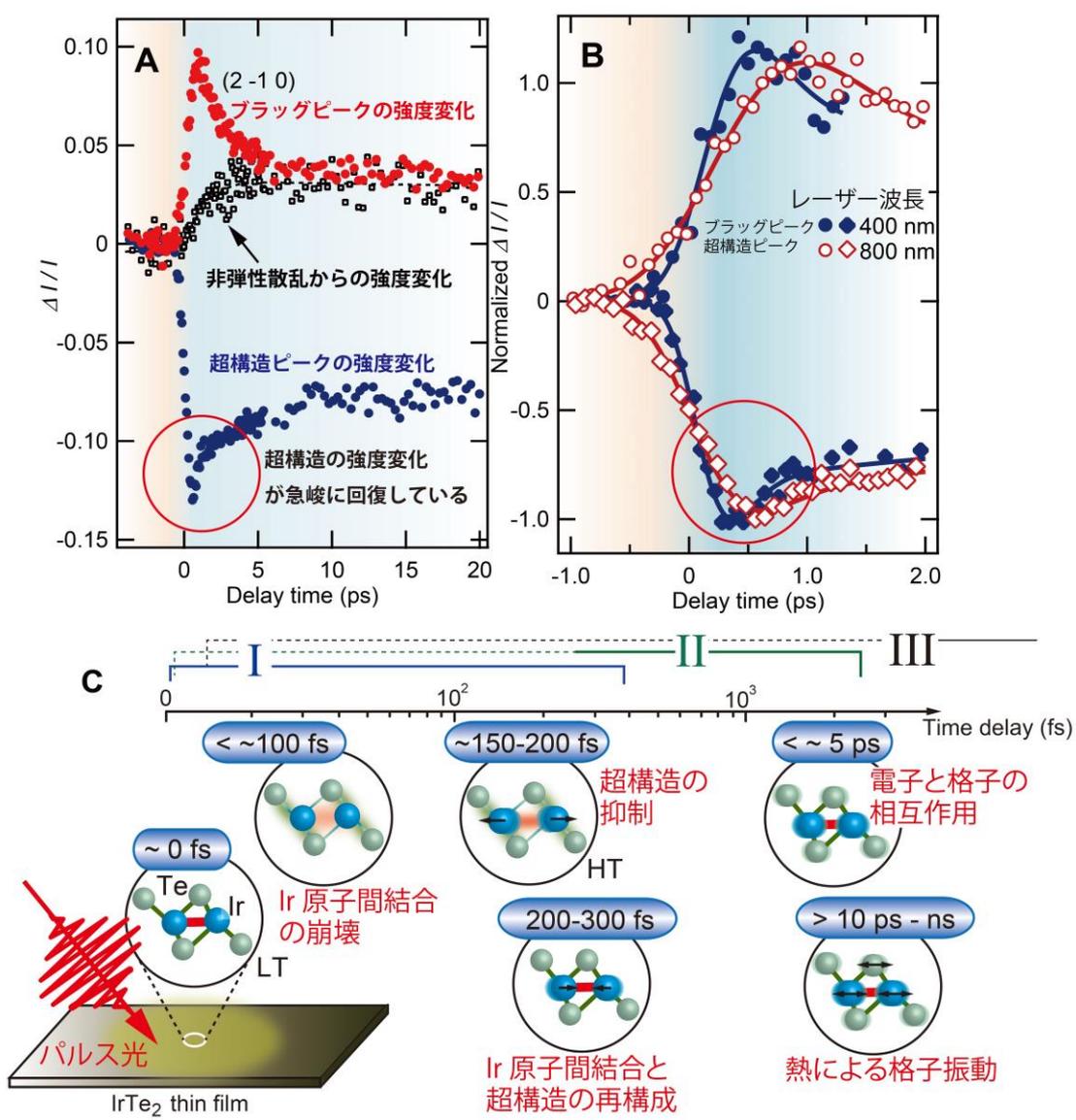


図 2：時間分解電子線回折法による超高速原子変位の観測。電子線回折像の強度変化を光励起されてからの時間でプロットした図を示している (A、B)。横軸はピコ秒 (ps:10<sup>-12</sup> 秒) で示している。C イリジウム原子結合 (Ir-Ir 原子間の太線) が光励起により崩壊し再構成される過程を時間に対して示した模式図。