

論文審査の結果の要旨

氏名 浅原 彰 文

光照射によって物質中に生じた微視的な状態変化をきっかけとして、電子—格子相互作用のような物質中での協力現象を介して、巨視的な物性変化（強磁性—反強磁性転移や金属—絶縁体転移など）が起こることを光誘起相転移と呼ぶ。この光誘起相転移現象は、超高速の時間スケール（ 10^{-15} ～ 10^{-12} 秒）で物性を制御できる可能性があるため、次世代の記録媒体や超高速光スイッチングデバイスへの応用が期待されている。本研究では特に、光照射によって可逆的な相転移が生じる二種類の「光スイッチング物質」を研究対象とした。一つはルビジウムマンガ鉄シアノ錯体（ $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、以下、 RbMnFe シアノ錯体）である。この物質は特に、LT（低温）相（ $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Mn}^{3+}$ ）と PIHT（光誘起高温）相（ $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Mn}^{2+}$ ）間の可逆的な強磁性—反強磁性相転移が注目されている。もう一つは五酸化三チタン（ Ti_3O_5 ）ナノ粒子である。この物質は近年新たに開発されたものであり、光照射により初めて室温で可逆的な半導体—金属相転移（ β 相— λ 相）が報告され注目されている。本研究では、これら二種類の物質における光誘起相転移過程の超高速ダイナミクスの解明を主目的とした。

本論文は英文で全 8 章からなる。第 1 章は序論であり、光誘起相転移（PIPT）の概念と研究の経緯、光スイッチング物質、本研究の動機、及び、本論文の構成について述べている。第 2 章から第 4 章までが第 I 部を構成しており、 RbMnFe シアノ錯体に関する研究について述べている。第 2 章では、 RbMnFe シアノ錯体に関する背景として、シアノ架橋金属錯体、 RbMnFe シアノ錯体の基礎特性、及び、シアノ架橋金属錯体における PIPT に関する過去の実験研究についてまとめている。続く第 3 章では、 RbMnFe シアノ錯体が低温で示す LT 相（ $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Mn}^{3+}$ ）—PIHT 相（ $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Mn}^{2+}$ ）間の双方向光誘起相転移の初期ダイナミクスを明らかにすべく、時間分解 CN 振動分光（可視ポンプ中赤外プローブ分光）を用いて調べた結果について述べている。この実験における論文提出者の工夫は、CW 光を試料に照射して光誘起相を連続的に除去することにより、光誘起相転移の初期ダイナミクスを高繰り返しで調べられるようにした点である。中赤外過渡吸収スペクトルの複雑な形状をフィッティング解析することにより、以下の知見を得た。まず、光励起後直ちに LT 相成分が減少するとともに、ドメイン境界成分（ $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Mn}^{2+}$ ）が生成される。さらに約 1 ps かけて格子歪みが生じることを明らかにした。また、逆過程の PIHT→LT 相についても調べ、先と同様に光励起直後に LT 相成分とドメイン境界成分が生成され、約 20 ps かけて格子歪みが生じることを明らかにした。このように、光誘起相転移現象におけるドメイン境界ダイナミクスを初めて実験的に捉え、ドメイン形成過程に関する知見を得た。

第 4 章では RbMnFe シアノ錯体における磁性ダイナミクスを観測することを目的として行った時間分解ファラデー回転測定の結果について述べている。測定は温度相転移を示す転移温度（ $T_{\text{down}} = 168 \text{ K}$ 、及び $T_{\text{up}} = 302 \text{ K}$ ）の範囲内で LT 相（ $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Mn}^{3+}$ 、総スピン角運動量 $S = 2$ ）→HT 相（ $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Mn}^{2+}$ 、 $S = 3$ ）の相転移に対して行い、常磁性磁化の

過渡的増加を検出した。測定の結果、数 100 fs で立ち上がり、500 ps 以上持続するファラデー回転応答が観測され、光励起によって瞬時に生じた電荷移動にほぼ追従して、スピンの外部磁場方向に整列した結果と解釈した。同時に過渡吸収を測定したところ、ファラデー回転応答には見られなかった約 90 ps の緩和成分が観測され、局所的な格子変形に起因するものと解釈した。以上の様に、シアノ架橋金属錯体の光誘起相転移現象について、スピン系の自由度を考慮に入れた超高速時間領域での相転移過程に関する知見が初めて得られた。

第 5 章から第 7 章までが第 II 部を構成しており、 Ti_3O_5 ナノ粒子に関する研究について述べている。第 5 章では Ti_3O_5 に関する背景として酸化チタンにおける相転移、 Ti_3O_5 の諸特性、及び、本研究の目的についてまとめている。続く第 6 章では、 Ti_3O_5 ナノ粒子の伝導特性を理解するために行った THz 時間領域分光による光学伝導度の測定結果について述べている。測定の結果、 λ - Ti_3O_5 (金属相) の光学伝導度スペクトルにおいて、実部 σ_1 と虚部 σ_2 の振る舞いが通常の Drude 応答とは異なり、キャリア局在を考慮した Drude-Smith モデルでよく再現でき、 λ - Ti_3O_5 ではキャリアがナノ粒子内に強く局在していることを明らかにした。さらに、温度低下に伴って実部 σ_1 が減少することが分かり、温度低下に伴いナノ粒子間のホッピング伝導が抑制され、キャリアがナノ粒子内により強く束縛されたためと解釈した。同様のホッピング伝導の寄与は、 β - Ti_3O_5 (半導体相) でも観測された。本章での測定により、 Ti_3O_5 ナノ粒子における THz 伝導特性に関する知見が初めて得られた。

第 7 章では、 Ti_3O_5 ナノ粒子における光誘起半導体—金属相転移のダイナミクスを明らかにするために行った時間分解拡散反射分光の測定結果について述べている。本実験では、ポンププローブ分光法 (測定範囲: 100 fs~1 ns) とストリークカメラ法 (同 1 ns~1 ms) を併用し、10 桁にわたる広時間領域のダイナミクスを明らかにしたことが特長である。半導体→金属相転移 (β 相→ λ 相) のダイナミクスを調べるために行った拡散反射強度変化の観測と解析に基づいて、次のような超高速相転移ダイナミクスのモデルを提案した。まず、光励起によって半導体→金属相転移が数 100 fs 以内に生じる。その後の緩和過程は短寿命な小さい金属相ドメインの消滅と 10 ps 程度かけて立ち上がる残存する金属相ドメインの成長と理解する描像である。この数 100 fs~10 ps 程度という超高速時間領域での相転移は、 Ti_3O_5 ナノ粒子の超高速光スイッチングデバイスへの応用の可能性を支持するものである。

第 8 章は結言であり、本研究のまとめと今後の課題について述べている。

以上の様に、本研究では RbMnFe シアノ錯体と Ti_3O_5 ナノ粒子の二種類の光スイッチング機能性物質に対して様々な分光測定を適用することにより可逆的光誘起相転移の超高速ダイナミクスに関する新たな知見を数多く得ており、光物性物理学の発展に大きく寄与するものと認められる。なお、本論文の第 3 章、第 4 章、第 6 章、及び、第 7 章の内容は、指導教員の末元徹氏を始めとし、大越慎一氏、所裕子氏、中嶋誠氏、深谷亮氏、及び、渡邊浩氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、データ解析、及び、考察を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、審査委員全員が博士 (理学) の学位を授与できると認める。