

## 研究課題別研究評価

### 1. 研究課題: 電子-格子-光子結合系での非平衡相転移の研究

### 2. 研究者氏名: 小川 哲生

### 3. 研究のねらい

ポリジアセチレン結晶や2価鉄ピコリルアミン錯体等で観測されている光誘起あるいは熱誘起相転移現象では、結晶構造変化・電子構造変化・スピン状態変化を伴う局所微視的な励起状態領域が光励起あるいは熱励起などの外界からの局所的刺激によって生成され、電子相関や電子(スピン)-格子相互作用を通じた協力現象によって、それらが物質全体に広がった大域巨視的な領域に移り変わっていく過程が重要である。これらは非平衡相転移現象の量子ダイナミクスの典型例であるが、その機構や時空間ダイナミクスの本質や詳細を明らかにしうる理論は無い。そこで本研究では、これらの実験事実をふまえながら非平衡(動的)相転移の理論モデルを構築し、その機構と時空間量子ダイナミクスとを微視的・現象論的両側面から理論的に解明する。特に、多重安定系の光誘起型非平衡相転移現象を中心に、

- (a) 光照射によって物質中に短距離秩序が形成される核生成初期過程の理解、
- (b) 局所的微視的秩序が結晶全体に広がった大域的巨視的秩序に時間的・空間的に発展していく動態の解明
- (c) 電子-光子相互作用による相転移ダイナミクスの制御、非平衡相転移過程での協同発光現象の予測・解析から物質系の揺らぎと光子場の量子揺らぎとの相互相関の理解までを目指す。非平衡相転移しうる物質の設計指針や物質の存在様式の人為的操作法についての基本原理も探る。

### 4. 研究成果及び自己評価

非平衡相転移という言葉には二重の意味が含まれている。一方は、非平衡状態を経由して生じる相転移、他方は、非平衡状態において生じる相転移である。「非平衡状態」にも様々なものが考えられるが、本研究では、光によって作られた非平衡状態に着目し、上記の二通りの観点から、非平衡相転移を理論的に研究した。すなわち、

- (1) 光励起状態を経由して、ある相から別の相に転移する現象
- (2) 光励起状態において生じうる様々な相とその間の競合現象

である。さきがけ研究21での3年間の研究では、上記の2つの観点からの研究を併行して進めた。

(1)の研究では、光励起状態を経由して生じる相転移現象がどのような条件下で生じうるのか、また、その時間発展過程はどのようなものかを理解することが、第一の目標であった。「ある相から別の相」への転移は、2通りの方向がある：(A)準安定状態から絶対安定状態へ、(B)絶対安定状態から準安定状態へ。前者(A)は、エネルギー的に高い状態(準安定状態)から、ポテンシャルバリアを越えることによって、エネルギーを散逸しながら、低エネルギーの絶対安定状態へ遷移する過程である。後者(B)は、外界から連続的にエネルギーを注入されながら、過渡的に準安定相を生成する過程である。転移ダイナミクスは、この両方で大きく異なっていることが、3年間の研究から明らかになった。

パルス光照射によって「準安定状態 絶対安定状態」となる相転移が引き起こされる過程は、次

次のように考えられる。光照射前は、物質は準安定で一様な或る状態にあるとする。光照射により物質内の電子等が励起状態に遷移し、物質中に一つあるいは複数の局所的な変化が誘起される。光照射を止めた後、光によって生じた局所構造変化が、物質中の電子や結晶格子間の協力効果（相互作用）によって、結晶全体に渡る大域的構造変化に成長する。結晶全体が構造変化し終わって、光照射前とは異なる一様な状態に落ち着き、光誘起構造相転移が完了する。このダイナミクスに関連する研究は、

(A) **1次元局在電子-格子系での「ドミノ倒し」機構の解明**

である。詳細は後述する。

他方、連続光照射によって生じる「絶対安定状態 準安定状態」は、光誘起ドメイン注入とも考えられる。寿命の長い過渡的な準安定相が、光照射時間内のみに光照射領域内で、巨視的に成長・継続する現象で、このダイナミクスに関連する研究は、

(B) **光誘起スピン状態転移の現象論的研究**

であった。詳細は後述する。

(2)の研究においては、励起状態に不可避な「有限寿命」なる効果が、相転移過程にどのような影響を及ぼすかを理解することが重要である。これに関しては、様々な側面からの研究が考えられたが、この3年間では、相分離（スピノーダル分解）過程の時空間ダイナミクスに及ぼす有限寿命の影響の解明に焦点を絞り、

(C) **寿命のある多粒子系でのスピノーダル分解ダイナミクス**

の研究を行った。詳細は後述する。

**研究成果全体に対する自己評価**

全体として3年間の研究業績は及第点だった、と自己評価している。「非平衡相転移」というあまりにも広い題材の中から、(a)重要で具体的な研究課題をピックアップする過程、(b)研究を試行錯誤しながら進めていく過程、(c)得られた研究成果を外部に公表する過程、(d)周囲からの（特に実験家からの）レスポンスをその後の研究方針に正のフィードバックとして用いて拡大再生産していく過程、いずれの過程も（満点とは言えないまでも）ある程度うまくいったと思われる。

その大きな要因は、このさきがけ研究21プロジェクトの予算と「状態と変革」研究領域の雰囲気であろう。理論的研究には「3年間で3,000万から4,000万円」という研究予算規模は大きすぎるので若干縮小したが、その使い勝手が非常によかった。特に、プロジェクト初期に複数回の外国出張を行ったが、それらがその後の研究テーマの絞り込みや国際的な研究討論・共同研究にプラスに働いている。また、本領域では、各研究者に「高い質の研究業績をたくさん出すこと」という圧力（心理的プレッシャー）を、それほど露骨にかけなかった（ような気がする）が、水面下でじわりじわりと無言でかけ続けられた圧力が効いている。これが自分には適していた。また、研究者と国府田領域総括・アドバイザーの先生方との間に、何でも言い合える雰囲気やチームに一体感が有ったことも、「よしひとつやってやろう」と自発的に思わせることにつながっている。

研究全体の内容面で自己評価してみよう。本研究開始時に、「実験事実をふまえながら非平衡（動的）相転移の理論モデルを構築」することを目標として掲げたが、すべてを記述する理論は未完である。しかし、現象の重要な側面を捉えるいくつかの理論(A)、(B)および(C)の構築には成功した。また、最初に「光誘起相転移の機構と時空間量子ダイナミクスとを微視的・現象論的両側面から理論的に解明する」こともねらいの一つであったが、光誘起ドミノ倒し(A)という新しいキーワードで記述されるダイナミクス、光誘起ドメイン注入の現象論(B)、有限寿命系のスピノーダル分解理論(C)が、このねらいに対する解答の一つである。しかし、「非平衡相転移過程での協同発光現象の予

の予測・解析から物質系の揺らぎと光子場の量子揺らぎとの相互相関の理解」というねらいに関しては、ほとんど手つかずのままであったと言わざるを得ない。光によって制御された物質相から逆に発せられる「光」は、今後の光科学の主要テーマになると考えており、その研究の半歩でも踏み出したいと狙っていたが、時間不足であった。すなわち、先に行うべき、光によって制御された「物質相」の研究のみで、3年間が終了してしまった感がある。さらに、「非平衡相転移しうる物質の設計指針や物質の存在様式の人為的操作法についての基本原理」の解明にも3年間は短すぎ、今後の重要課題として残る。また、3年間の最終年度に、東北大学から大阪大学への異動が重なり、論文執筆作業がかなり遅れ気味になってしまったことも反省点の一つである。

個々の研究テーマに関しても、実行し得なかった部分も多く残るが(後述する)この分野に関する知識がほとんどゼロの段階からスタートしたにしては、研究テーマの選定がまずまず良かったと思われる。よって、全体としては、プロジェクトの意義を十分に踏まえた有意義な3年間だったと自己評価できる。以下では、個々の研究テーマごとに自己評価をする。

#### (A) 1次元局在電子-格子系での「ドミノ倒し」機構の解明

##### ねらい

光誘起相転移が生じる前はエネルギー的に準安定な相にあり、光励起状態を経由して、エネルギー的にさらに低い(安定な)相に転移していく過程を考察し、どのような場合にどのように構造変化が広がっていくのか、そのためにはどのような相互作用が必要かを明らかにする。特に、たった1カ所(1単位胞)の構造が光誘起変化するだけで、結晶全体にその効果がドミノ倒しのように伝播拡大していく光誘起核生成の可能性とその発現条件を解明する。

##### 成果

光誘起ドミノ倒しを記述するために、1次元局在電子-格子モデルを作り、その解析を行なった。断熱極限と透熱極限の双方で、エネルギー散逸が強く短距離力で適当な強度を持つ相互作用の場合に、ドミノ倒しによる大域的な構造相転移を引き起こすことが分かった。前者は「決定論的ドミノ倒し」(ドミノ倒し速度が一定で自然放出を伴わない)、後者は「確率的ドミノ倒し」(ドミノ倒し速度が不定で自然放出を伴う)と命名した。これら両極限でのドミノ倒しの性質の差異も明らかにした。また、散逸がドミノ倒しに重要な影響を与えることも示した。断熱近似が使える領域で、エネルギー散逸が弱い場合には、ドミノ倒しの「加速」運動が発現する。光誘起ドミノ倒し理論は、古典的な核生成理論の大幅な(量的にも質的にも)拡張である。すなわち古典的な核生成理論が電子の基底状態部分空間内での記述に限定されていたのに対し、光誘起ドミノ倒しは電子の励起状態までを取り入れた光誘起核生成現象で、系内のエネルギー緩和や散逸をも含んだ広い現象である。

##### 課題・自己評価

電子励起状態を含めた核生成理論として、光誘起ドミノ倒し現象は重要であり、光誘起相転移の初期過程のユニバーサルな現象と考えられる。この現象の発現条件とダイナミクスを明らかにできた意義は大きい。理論モデルは単純であるが、だからこそユニバーサルであり、種々の具体的な光誘起相転移現象に当てはめることが可能である。よって、テーマ選定としては成功であった。しかし、3年間の振り返ると、深く突っ込んだ研究が足りない。(a)複数の単位胞が同時励起された場合、(b)断熱極限と透熱極限とをつなぐための量子的過程の導入、(c)次元性の解明、などが残っている。また、実験事実との比較や予測も不可欠。実際にドミノ倒し過程が生じているかどうかを観測し実証するために、新しい実験方法の提案も必要と思われる。まだしばらくは、研究対象として生き残れそうである(逆に言えば、3年間以上も楽しめる研究テーマを、さきがけプロジェクト期間中に見い出したことは成功)。

## (B) 光誘起スピン状態転移の現象論的研究

### ねらい

外界から連続的にエネルギーを注入して、絶対安定状態から準安定状態に転移させる過程の代表例として、スピנקロスオーバー錯体の光誘起スピン状態転移がある。低スピン状態にある低温でのスピנקロスオーバー錯体に連続光を照射し、高スピン状態のドメインを結晶中に過渡的に注入する過程で、外部光強度や時間発展に非線形効果が観測されている。この非線形性の起源を理論的に明らかにすることが、研究のねらいである。

### 成果

腰原グループ(東工大)との共同研究で展開されたテーマである。スピנקロスオーバー錯体(2価鉄ピコリルアミン錯体)での光誘起スピン状態転移ダイナミクスに関して、平均場理論を完成し、実験で観測された重要な非線形現象をほとんど説明することができた。比較的単純な現象論で複雑な実験結果の特徴をうまく捉えることができたので、実験結果との共同論文として Phys. Rev. Lett.に掲載した。さらに、空間相関効果を考察するために、数値的に追跡する手法(分子動力学法やモンテカルロ法)を、酒井治氏(東京都立大学理学部)と構築した

### 課題・自己評価

非線形性の顕著な実験結果に触発されて現象論を構築したが、平均場近似でほとんど十分であったことが後でわかり、自分自身驚いている。空間相関効果も取り入れた数値シミュレーションも行っているが、平均場近似の結果と定性的に差はない。理論を構築する上で実験家の洞察なども取り入れるために実験家と緊密に連絡を取り合ったが、このような討論は理論的研究を健全に進める上で必要不可欠の行為であると再認識した。理論的立場から言えば、平均場近似はあまりにも単純すぎるので、より複雑で高度な理論構築に向けて研究を進めるつもりであるが、平均場理論で実験結果をほとんど説明できている現状を鑑み、研究優先度を下げた。全体としては、実験家との議論や協力によってなされたテーマであるので、研究にかけた時間は少ないものの、充実感のある成果と評価できる。

## (C) 寿命のある多粒子系でのスピノーダル分解ダイナミクス

### ねらい

励起状態における相転移の理論的研究は、非平衡状態での「相」の定義をも含めて、多くの未解決な問題が残されている。まず、非平衡状態の特徴の一つである「エネルギー緩和」に焦点を絞り、緩和に伴う粒子の消滅、すなわち有限寿命の効果を取り入れたスピノーダル分解の理論を構築し、従来の熱平衡状態での相分離ダイナミクスとの違いを明らかにすることをねらいとした。具体例としてイメージした対象は、絶縁体での高密度光励起状態(多励起子状態)での気体-液体相分離ダイナミクスである。

### 成果

非平衡状態での相転移を議論するプロトタイプモデルとして、寿命を伴う古典粒子の相分離(スピノーダル分解)ダイナミクスを追跡する理論を構築した。本研究で、Ginzburg-Landau 現象論を出発点とし、平均場描像では落とされていた空間相関情報を、2点相関関数のフーリエ変換である動的構造因子に取り込む近似を用いた。系の時空間ダイナミクスは、動的構造因子と1点分布関数との連立時間発展方程式として、閉じた方程式系で記述されることになる。寿命による粒子消滅と光照射による粒子生成の効果とを取り入れる点が新しい試みである。定常励起の場合の数値計算結果が得られた。エネルギー緩和による寿命だけでなく、二体衝突による粒子崩壊過程を含めた

含めた相分離理論も構築中である。また、Ginzburg-Landau 現象論から微視的理論に一步進めるために、格子気体模型の粗視化による理論定式化も行った。スピノーダル分解特有の「オンセット時間」と寿命との間のユニバーサルなスケーリング則を発見した。

#### 課題・自己評価

相分離ダイナミクスの理論は、金属合金の問題とも関係し、非常に古い歴史がある。しかし、構成粒子が有限の寿命を持って消滅していく系の相分離を取り扱った研究はまったく無い。よって、有限寿命多粒子系でのスピノーダル分解理論の構築に成功した意義は大きいと評価している。理論の内容に関しても、動的構造因子の時間発展だけではなく、1点分布関数の時間発展も連立して解く理論は、従来の近似を越えたものである。しかし、以下のように、不満足な点が残されている。研究の本来のねらいは、多励起子系の相分離過程の理解であるが、得られた理論は古典多粒子系の相分離理論であるために、励起子の「量子的」が考慮されていない。たとえば、構成粒子であるフェルミ粒子(電子や正孔)のパウリ排他律の効果、多励起子系での(擬)ボーズ粒子としての励起子束縛状態の影響、寿命の励起子濃度依存性、発光によるエネルギー緩和と無輻射緩和の関連、などを明らかにしないと本来の研究目標には達しない。どのような理論的手法によって、これらの諸問題にアタックするか、まだ雲をつかむ段階である。

#### 5. 領域総括の見解:

10名の第1期研究者の中で、ただ一人の理論研究者で、従来の水準を抜きこむ高度な理論的概念・手法の開拓を行うと同時に、広い範囲の実験分野の研究者との活発な相互連携・協力を期待していた。3年間の本研究者の活動は、この期待に十分に叶えるものだったと評価できる。固体電子-格子系での光誘起相転移の理論的モデルは直観的にも明確であり、実験研究者に大きな刺激を与えた。光誘起スピン状態相転移および相転移の時空間量子ダイナミクスの研究は、さらに高度な観点から、物質の「状態と変革」に迫ろうとする意欲的な試みであるが、3年の研究期間中の異動(他大学への昇格人事)の影響もあって、まだ目に見える成果を挙げるには至っていない。

しかし、本研究を通しての実験研究者との交流の経験を踏まえて、本研究がさらに高度の水準に発展することは疑いないと判断される。

#### 6. 論文発表など

##### 論文発表

(Aに関して)

- (1) K. Koshino and T. Ogawa, "Domino effects in photoinduced structural change in one-dimensional systems", J. Phys. Soc. Jpn. 67, 2174-2177 (1998).
- (2) K. Koshino and T. Ogawa, "Photoinduced nucleation theory in one-dimensional systems", Phys. Rev. B 58, 14804-14811 (1998).
- (3) T. Ogawa and K. Koshino, "Dynamics of photoinduced structural transitions: From mean-field picture to nucleation picture", Physics and Chemistry of Solids, Proceedings of 11th Seminar on Phase Transitions and Critical Phenomena, p. 131-138 (1998).
- (4) K. Koshino and T. Ogawa, "Crossover between the adiabatic and diabatic limits in photoinduced cooperative structural changes", J. Korean Phys. Soc. 34, S21-S24 (1999).
- (5) K. Koshino and T. Ogawa, "Stochastic and deterministic domino processes in photo-induced structural changes", J. Phys. Chem. Solids 60, 1915-1919 (1999).
- (6) V. V. Mykhaylovskyy, V. I. Sugakov, K. Koshino, and T. Ogawa, "Accelerated motion of photoinduced phase boundary in one-dimensional systems", Solid State Commun. 113,

- 321-326 (1999).
- (7) T. Ogawa, "Domino mechanisms in photoinduced phase transitions", Phase Transitions (in print).
  - (8) T. Ogawa, "Theory of domino processes in photoinduced cooperative phenomena", Mol. Cryst. Liq. Cryst. (in print).

( B)に関して)

- (1) K. Koshino and T. Ogawa, "Role of long-range interaction in photoinduced spin-state transitions in spin-crossover complexes", J. Phys. Soc. Jpn. 68, 2164-2167 (1999).
- (2) Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano, and H. Takagi, "Dynamical aspects of the photoinduced phase transition in spin-crossover complexes", Phys. Rev. Lett. 84, 3181-3184 (2000).
- (3) K. Koshino and T. Ogawa, "Theory of the photoinduced spin-state transitions in spin-crossover complexes", J. Lumin. 87-89, 642-645 (2000).

( C)に関して)

- (1) A. Ishikawa, T. Ogawa, and V. I. Sugakov, submitted to Phys. Rev. B.
- (2) A. Ishikawa and T. Ogawa, in preparation.

**国際会議発表**

- (1) T. Ogawa and K. Koshino, "Dynamics of photoinduced structural transitions: From mean-field picture to nucleation picture" The XI-th Seminar on Phase Transitions and Critical Phenomena (PTCP) at Polanica Zdroj, Poland, 4-7 May 1998.
- (2) T. Ogawa, "Photoinduced nucleation theory in low-dimensional electron-lattice systems" (invited) VIIth Polish-French Seminar on "Dynamics and Transformations on Molecular Materials" at Stella-Maris, Stella-Plage, France, 14-18 September 1998.
- (3) T. Ogawa, "Electron-hole and exciton systems in low dimensions: From fermionic treatment to bosonization" (invited) Asian Seminar on Physics and Application of Quantum Structure Semiconductors at Seogwipo KAL Hotel, Cheju, Korea, 18-23 October 1998.
- (4) K. Koshino and T. Ogawa, "Theory of photoinduced nucleation" Asian Seminar on Physics and Application of Quantum Structure Semiconductors at Seogwipo KAL Hotel, Cheju, Korea, 18-23 October 1998.
- (5) T. Ogawa, "Cooperative phenomena in photoexcited many-body systems" (invited) French-Japan Joint Seminar at Shonan-Kokusaimura Center, Japan, 23-26 November 1998.
- (6) T. Ogawa, "Theory of photoinduced nucleations" (invited) The 5th International Workshop on Similarity in Diversity at Sendai and Koriyama, Japan, 2-4 June 1999.
- (7) K. Koshino and T. Ogawa, "Theory of the photoinduced spin-state transitions in spin-crossover complexes" The 1999 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'99) at Osaka, Japan, 23-27 August 1999.
- (8) S. Okumura and T. Ogawa, "Bosonized Hamiltonian for excitonic (3) responses in semiconductors" The 1999 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'99) at Osaka, Japan, 23-27 August 1999.
- (9) T. Ogawa, "Bosonizations for electron-hole excitations in insulators and metals" (invited) ERATO Workshop -- Cooperative Effects on Photo-Controlled Systems at Tucson, Arizona, U.S.A., 11-12 November 1999.

- (10) T. Ogawa, "Theory of photoinduced cooperative structural transitions: Domino, nucleation, and mean-field pictures" (plenary) The 3rd International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (ICEPOM-3) at Kharkiv, Ukraine, 22-28 May 2000.
- (11) K. Koshino and T. Ogawa, "Theoretical study on the photoinduced dynamics in a multistable electronic system" 2000 International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON 2000) at Osaka, Japan, 22-25 August 2000.
- (12) T. Ogawa and S. Okumura, "Bosonization of two-fermion composites with an arbitrary internal motion: Application to correlated 1s exciton systems" 2000 International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON 2000) at Osaka, Japan, 22-25 August 2000.

#### その他の発表論文

- T. Ogawa, "Optical detection of critical exponents in the Tomonaga-Luttinger liquid", Physica B 249, 185-190 (1998).
- T. Ogawa and Y. Kanemitsu (eds.), Optical Properties of Low-Dimensional Materials, Volume 2 (World Scientific Publishing Co., Singapore, 1998) [ISBN 981-02-3048-6].
- 小川哲生, 「低次元半導体における励起子系と電子-正孔系」 応用物理 68, 122-132 (1999).
- T. Ogawa, "Electron-hole and exciton systems in low dimensions", Physics and Applications of Semiconductor Quantum Structures ed. by J.-C. Woo and T. Yao (IOP Publishing, Bristol, 1999).
- K. Koshino and T. Ogawa, "Electronic phase conversion by photoinduction of excitations", Phys. Rev. B 61, 12101-12111 (2000).
- 越野和樹, 小川哲生, 「光による電子相転移の制御」 日本物理学会誌 55, 861-863 (2000).
- S. Okumura and T. Ogawa, J. Lumin. 87, 238 (2000).

#### 外部との協力・訪問

- 平成 10 年 5 月に、ポーランドの Wroclaw 工科大学の T. Luty 教授を訪問し、電荷移動錯体の光誘起協力的電荷移動ダイナミクスに関する共同研究を行った。
- 平成 10 年 9 月に、フランス Rennes 大学の H. Cailleau 教授を訪問し、電荷移動錯体の鎖間相互作用と相転移に関する議論を行った。
- 平成 11 年 6 月に、井上純一氏(現千葉大学先端教育センター)を東北大学に招待し、半導体中の少数励起子状態のボゾン化法について、理論的観点から研究討論を行った。
- 平成 11 年 10 月から、酒井治氏(現東京都立大学理学部)と、光誘起スピン状態転移の数値シミュレーションの共同研究を始めた。
- 平成 11 年 11 月に、アメリカ合衆国アリゾナ大学の Mazumdar 博士と花村榮一博士とを訪問し、絶縁体の光励起状態での量子多体効果と非線形光学応答に関する研究討論を行った。
- 平成 11 年 11 月に、T. Luty 氏が東北大学を訪問した。有機電荷移動錯体での中性-イオン性転移の理論について、討論を行った。特に、格子自由度の役割について意見を交換した。
- 平成 12 年 2 月に、稲垣剛氏(奈良先端科学技術大学院大学)が東北大学を訪問した。半導体の高密度励起状態での励起子ボーズ-アインシュタイン凝縮とエキシトニック絶縁体相とのクロスオーバーについて、理論的観点から研究討論を行った。

- 平成 12 年 5 月に、ウクライナ科学アカデミー原子力研究所の V. I. Sugakov 博士を訪問し、寿命のある多粒子系のスピノーダル分解の理論に関する討論と共同研究とを行った。
- 平成 12 年 8 月に、ウクライナ科学アカデミー原子力研究所の V. I. Sugakov 博士が大阪大学を訪問した。二体衝突による粒子消滅過程のある多粒子系のスピノーダル分解の理論に関する討論と共同研究とを行った。