

VIII-3 強相関物性グループ

教授 守友 浩  
 助教 上岡隼人  
 研究員 松田智行  
 大学院生 D1 柴田恭幸  
 D1 大村彩子(H21.6-)  
 M2 五十嵐一泰  
 M2 阿部雄太  
 B4 伊藤 港

【1】高速電子ペーパー素子に向けた研究[1](柴田、守友)

我々は、シアノ架橋金属錯体薄膜をベースとした高速電子ペーパー素子の開発を行っている。シアノ架橋金属錯体薄膜を直接接触させ、電圧を印加することにより、薄膜間でイオン移動を誘起できる。右図は、素子の応答速度の素子厚依存性である。応答速度は、素子厚に比例して早くなるのが分かる。薄膜の厚さを薄くすることにより、2秒程度の応答速度を実現した。

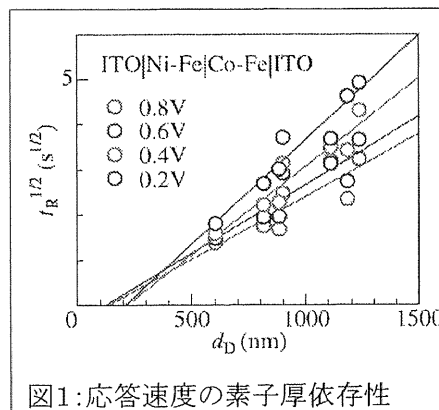


図1: 応答速度の素子厚依存性

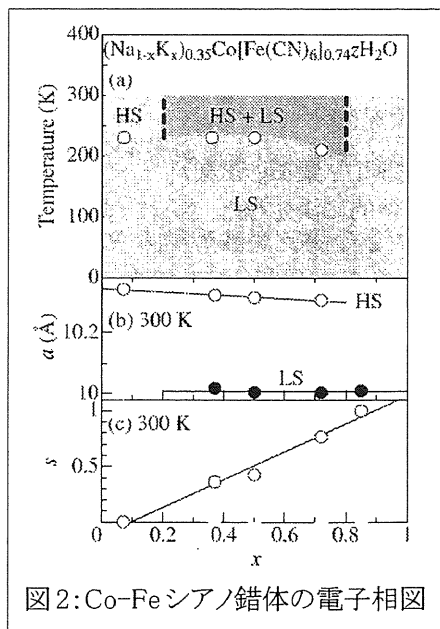


図2: Co-Feシアノ錯体の電子相図

状態を、赤外吸収、可視吸収、および、X線吸収で明らかにした。

【3】シアノ錯体における普遍的な熱応答[3](松田、守友)

シアノ架橋錯体を系統的に合成し、放射光X線を用いて格子の熱応答を系統的に調べた。その結果、格子定数が大きくなるにつれて、熱膨張係数が正から負へと連

【2】Co-Fe シアノ錯体におけるイオン交換による相制御 [2] (阿部、松田、柴田、守友)

シアノ架橋金属錯体はナノポーラス構造をとり、ナノ空間を専有するアルカリ金属イオン(ゲスト)を強い相互作用を示す。図2は、Co-Fe シアノ錯体薄膜 ( $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) の相状態をK濃度の関数として示したものである。Kが薄い領域では高スピン状態(HS)が観測されるが、Kが濃い状態では低スピン相(LS)が観測される。中間濃度では、両者が共存している。これは、K濃度の濃淡が自発的に誘起され、低濃度領域と高濃度領域とに分かれるためであると考えられる。

さらに、シアノ錯体薄膜の電子

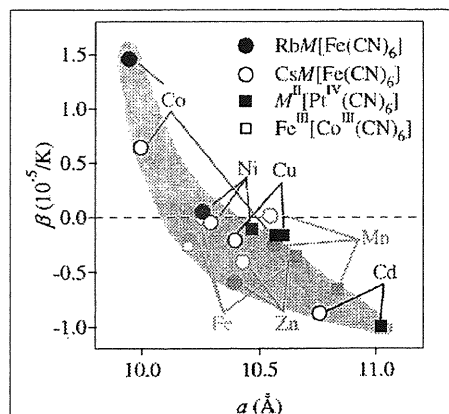


図3: シアノ錯体の格子定数と熱膨張係数との普遍的な関係

続的に変化することを発見した。(図3参照)負の熱膨張係数の起源は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 八面体の剛体として偏角運動するためであると考えられる。温度上昇に伴い、偏角の度合いが大きくなり、有効N-M結合距離が増大する、この効果を保障するために、ユニットセル自体が小さくなると考えられる。格子定数が小さな化合物では、立体障害のため偏角運動が抑制されると考えられる。

**【4】 アルカリ金属伝導経路の解明[4] (五十嵐、守友)**

欠損が少なく結晶性の高い薄膜を準備することにより、イオン半径に依存したアルカリ金属の伝導パスを明らかにした。Na イオンはイオン半径が小さいので、シアノ錯体格子の窓を通過することができる。しかしながら、K イオンやRb イオンはイオン半径が大きいため、シアノ錯体格子の窓を通過できない。この実験結果は、第一原理計算で再現することができる。図4は、

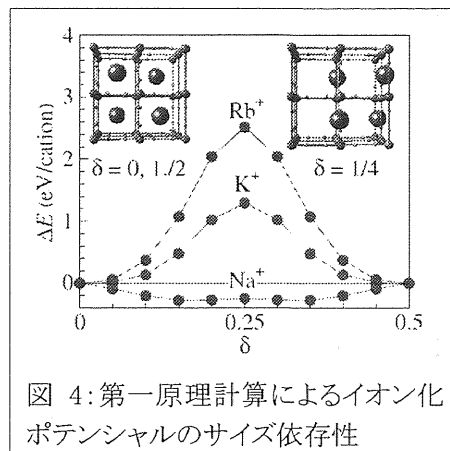


図 4: 第一原理計算によるイオン化ポテンシャルのサイズ依存性

WIN2k で計算したアルカリ金属のポテンシャルである。Na イオンはポテンシャル障壁を感じないのに対して、K イオンやRb イオンは高いポテンシャル障壁を感じている。

**【5】 Co-Fe シアノ錯体におけるホールドープに誘起された構造相転移[5] (五十嵐、守友)**

放射光 X 線を用いて、Co-Fe シアノ錯体薄膜 ( $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) の構造をホール濃度の関数として系統的に調べた。その結果、ホールドープにより菱面晶—立方晶構造相転移が優位記されることが分かった。中間濃度では、菱面晶と立方晶との二相共存が観測された。これは、Na 濃度の濃淡が自発的に誘起され、低濃度領域と高濃度領域とに分かれたためであると考えられる。

**【6】 Co-Fe シアノ錯体の水位置の非経験的決定 [6] (金(JASRI)、柴田、守友)**

MEM/Rietveld 解析により、Co-Fe シアノ錯体の水位置を非経験的に決定した。さらに、熱処理により脱りする水サイトを特定した。

**【7】 価数差分光法による Fe-Fe シアノ錯体の電子構造の解明 [7] (栗原、上岡、中田、守友)**

価数差分光法を Fe-Fe シアノ錯体に応用し、その電子構造を明らかにした。これにより、本分光法が、エレクトロクロミック材料の研究に有効であることが実証された。

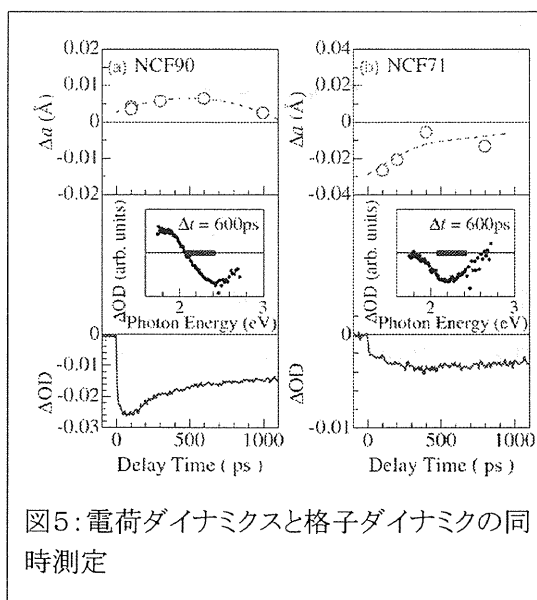


図5: 電荷ダイナミクスと格子ダイナミクスの同時測定

**【8】 Zn-Fe シアノ錯体の圧力誘起相転移[8] (松田、柴田、上岡、守友)**

Zn-Fe シアノ錯体の高圧ラマン分光を行ったところ、2GPa 程度で異常が観測された。この異常は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 八面体の回転歪によるものと考えられる。

**【9】電荷ダイナミクスと格子ダイナミクスの同時測定時間[11,15,新聞記事] (高田 CREST、上岡、柴田、守友)**

SPring-8のBL40XUビームラインにピンポイント構造計測装置を立ち上げ、ピコ秒時間分解能で、電荷ダイナミクスと格子ダイナミクスの同時測定に成功した。これにより、Co-Fe シアノ錯体において、光励起後 100ps で格子が応答することを明らかにした。

**【10】SPring-8 における CREST プロジェクト**

本研究グループは、チームリーダーとして CREST プロジェクト(「反応現象の X 線ピンポイント構造計測」:代表 高田昌樹 H16.10 - H21.12)に参加している。このプロジェクトは、5つの研究チームより構成されている。

- ・ 高田チーム: X線ピンポイント構造計測装置の構築とその実用デバイスへの応用
- ・ 木村チーム: X線マイクロビームの発生と高精度回折系の開発
- ・ 田中チーム: フェムト秒パルスの発生と同期技術の開発
- ・ 守友チーム: 極限環境下での計測技術の開発と本装置の有用性の実証
- ・ 鳥海チーム: 微小空間での計測技術の開発と本装置の有用性の実証

高い評価を得てプロジェクトが終了した。

**【11】XFEL 利用推進に向けた委託研究**

本研究グループは、文部科学省からXFEL利用推進課題(「フェムト秒時間分解顕微鏡の構築と光応答性物質の探索」:代表 守友 浩、H21.4-H23.3)の委託研究を推進している。

**【12】戦略イニシャティブ(A)に関する活動**

戦略イニシャティブ(A)「学際物質科学研究拠点(代表:大塚洋一)」(平成20年度-22年度)のメンバーとして、拠点形成に向けた活動を行った。

**【13】KEK 大学等連携支援事業に関する活動**

平成21年度KEK大学等連携支援事業「加速器科学と融合した物質科学教育研究拠点の構築に向けて」の代表として、筑波大—KEKの連携・協力の強化のための活動をおこなった。主な事業内容は、以下のとおりである。

(1) 研究会の開催

- ◇ 第一回連携研究会【8/27-28@筑波大学】-筑波大学数理物質科学研究科と KEK 物質構造科学研究所の連携を目指して-
- ◇ 第一回連携ミニ研究会【9/7-8@筑波大学】-量子ビームを用いた高圧物性研究-、筑波大守友と KEK 中尾の共同企画
- ◇ 第二回連携研究会【11/2-3@東海村】-筑波大学数理物質科学研究科と KEK 物質構造科学研究所の連携を目指して-
- ◇ 第二回連携ミニ研究会【11/27@筑波大学】-グラフェン等、炭素関連物質-、筑波大初貝と KEK 那須の共同企画
- ◇ 第三回連携ミニ研究会【12/21-22@筑波大学】-XAFS と機能性物質-、筑波大守友と KEK 野村の共同企画
- ◇ 第三回連携研究会【1/20@筑波大学】-筑波大—KEK の連携の在り方-

(2) 放射光とパルス中性子の高度利用に向けたテーマの開拓

大学院生や若手研究者から、量子ビーム利用を目指した研究課題(KEK 大学等連携支

援事業研究提案課題)を公募した。

- (3) 量子ビームに対する意識調査
- (4) 国際シンポジウム PDSTM2010【2/6-8@筑波大学】の主催

### <論文>

1. T. Shibata and Y. Moritomo, "Quick response of all solid electrochromic device", Appl. Phys. Ex., **2**, 105502(2009) (3 pages)
2. Y. Abe, J. E. Kim, T. Matsuda, T. Shibata, H. Tanida, T. Uruga and Y. Moritomo\*, "Phase separation driven by mobile cations in  $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.35}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]z\text{H}_2\text{O}$ ", Phys. Rev. B, **80**, 134101(2009) (6 pages)
3. T. Matsuda, J. E. Kim, K. Ohoyama, and Y. Moritomo, "Universal thermal response of the Prussian blue lattice", Phys. Rev. B **79**, 172302 (2009).
4. Y. Moritomo, K. Igarashi, J. E. Kim and H. Tanaka, "Size dependent cation channel in Nanoporous Prussian blue lattice", Appl. Phys. Ex., **2**, 085001(3 pages) (2009) (3 pages)
5. Y. Moritomo, K. Igarashi, T. Matsuda, J. E. Kim, "Doping-induced structural transition in  $\text{Na}_{1.60-0.8}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90} \cdot 2.9 \text{H}_2\text{O}$ ", J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 074602(4 pages) (2009)
6. J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Shibata and Y. Moritomo, "Guest-host interaction of  $\text{K}_{0.34}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.75}z\text{H}_2\text{O}$  as investigated by a charge-density analysis", Phys. Rev. B **79**, 132105 (4 pages).(2009)
7. Y. Kurihara, H. Kamioka, F. Nakada, and Y. Moritomo, "Oxidization/reduction process of Prussian blue film as investigated by valence-differential spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 092305 (4 pages) (2009).
8. T. Matsuda, X. J. Liu, T. Shibata, H. Kamioka, Y. Ohishi and Y. Moritomo, "Pressure-induced phase transition in Zn-Fe Prussian blue lattice", J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 105002 (2 pages) (2009) .
9. H. Kamioka, M. Hirano, H. Hosono, "Photo-induced charge state conversion of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ", J. Appl. Phys. **106**, 053105/1-7 (2009).
10. H. Kamioka, F. Nakada, K. Igarashi, Y. Moritomo, "Transient photo-induced phenomena in vacancy-controlled Co-Fe cyanides", J. Phys. **148**, 012031(2009).
11. Y. Moritomo, T. Nakagawa, Y. Fukuyama, N. Yasuda, H. Oosawa, J. E. Kim, H. Kamioka, K. Kato, Y. Tanaka, S. Kimura, F. Nakada, S. Ohkoshi, H. Tanaka, M. Takata, "Photoinduced dynamics of prussian blue type cyanide", J. Phys. **148**, 012028 (2009).
12. M. Takata, Y. Tanaka, K. Kato, F. Yoshida, Y. Fukuyama, N. Yasuda, S. Kohara, H. Osawa, T. Nakagawa, J. Kim, H. Murayama, S. Kimura, H. Kamioka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Toriumi, T. Ohshima, H. Tanaka, "Structure and the mechanism of rapid phase-change in amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ", Eur. J. Glass Sci. Technol. B, **2009**, **50** (3), 205-211.
13. K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, "Photoluminescence study of diffusion and reactions of  $^{18}\text{O}$ -labeled interstitial oxygen molecules in amorphous  $\text{SiO}_2$ ", ECS Transactions, **25** (9) 277-285 (2009).

14. K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, M. Hirano, Li. Skuja, H. Hosono, "Oxygen Exchange at the Internal Surface of Amorphous SiO<sub>2</sub> Studied by Photoluminescence of Isotopically Labeled Oxygen Molecules", Phys. Rev. Lett. 102, 175502/1-4 (2009).
15. Y. Fukuyama, N. Yasuda, H. Kamioka, J. Kim, T. Shibata, H. Osawa, T. Nakagawa, H. Murayama, K. Kato, Y. Tanaka, S. Kimura, T. Ohshima, H. Tanaka, M. Takata, and Y. Moritomo, "Simultaneous Measurements of Picosecond Lattice and Charge Dynamics in Co-Fe Cyanides", Appl. Phys. Express. 3, 016601 (2010) (3 pages)

#### <著書>

1. 加藤健一、守友 浩「放射光を用いた電子密度解析による光誘起構造物性の研究」、日本結晶学会誌、51、205-210(2009)

#### <学位論文>

1. 修士論文 五十嵐一泰、「Co-Fe シアノ錯体におけるホールドープによる物性制御」
2. 修士論文 阿部雄太、「アルカリ金属置換/圧力印加によるシアノ錯体の相制御の研究」

#### <講演>

1. Y. Moritomo, "Control of material properties of Prussian blue lattice by host-guest interaction", ISIC15, Beijing, 2009/5/10-14
2. Y. Moritomo "Universal thermal response in Prussian blue lattice", ISIC15-satellite, Beijing, 2009/5/14-15
3. Y. Moritomo, 「シアノ架橋金属錯体膜の時間分解 X 線回折結果について」、CREST サイトビジット、SPring-8、2009/6/22
4. (Invited) Y. Moritomo, 「配列ナノ空間物質シアノ錯体の機能発現と構造物性」、第一回連携研究会、筑波、2009/8/27/-28
5. (Invited) Y. Moritomo, 「プルシャンブルー格子の特異な構造応答」、第一回連携ミニ研究会、筑波、2009/9/7-8
6. (Invited) Y. Moritomo, and Y. Kurihara, 「プルシャンブルー類似体薄膜の光学スペクトル」、第三回学際物質研究会、2009/8/21
7. (Invited) T. Matsuda, 「プルシャンブルー類似体の格子物性と光学ギャップの遷移金属依存性」、第三回学際物質研究会、2009/8/21
8. (Invited) Y. Moritomo "Hole-doping and functionality of Prussian blue junction", PDSTM2010, 筑波、2010/2/6-8
9. (Invited) 守友 浩 「XAFS を用いたナノポーラスシアノ錯体の研究」、第三回連携ミニ研究会、筑波、2009/12/21-22
10. (Invited) 上岡隼人、守友 浩 「Co-Fe 錯体における光誘起新規相の探索」、第三回連携ミニ研究会、筑波、2009/12/21-22
11. (Invited) 松田智行、守友 浩、「負の熱膨張現象を示すシアノ架橋型金属錯体の構造」、第二回連携研究会、東海、2009/11/2-3

12. (Invited)守友 浩「物質科学分野における連携に向けた取り組み」、第三回連携研究会、筑波、2010/1/20
13. (Invited)守友 浩、「シアノ錯体と機能化」、第三回東北大 COE 研究会、仙台、2009/12/18-20
14. 守友 浩「プルシャンブルー格子/界面におけるカチオン/電子移動」、第五回特定領域研究会、東京、2010/1/7-9
15. Y.Moritomo、「XAFS を用いたナノポーラスシアノ錯体の研究」、第12回 XAFS 討論会、弘前、2009/9/14-16
16. T. Mastuda, J. E. Kim, T. Uruga, and Y. Moritomo、「カチオンに応答する Co-Fe プルシャンブルー類似体の局所構造」、第12回 XAFS 討論会、弘前、2009/9/14-16
17. (Invited) Y. Moritomo, "Advanced Functionality of Prussian blue junction", TSAMS2009, Tsukuba, 2009/10/11-12
18. 松田智行, 劉曉俊, 大石泰生, 柴田恭幸, 守友浩、「プルシャンブルー格子の圧力誘起構造相転移」、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学、2009/9/25-28
19. 金廷恩, 田中宏志, 加藤健一, 高田昌樹, 守友浩、「結晶水制御したシアノ錯体の静電ポテンシャル変化」、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学、2009/9/25-28
20. 阿部雄太, 松田智行, 柴田恭幸, 金廷恩, 宇留賀朋哉, 守友浩、「アルカリ金属置換による Co-Fe シアノ錯体の相制御」、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学、2009/9/25-28
21. 守友浩, 五十嵐一泰, 金廷恩, 田中宏志、「Co-Fe シアノ錯体のカチオンの伝導経路」、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学、2009/9/25-28
22. 柴田恭幸, 守友浩、「シアノ錯体界面を通じたカチオン移動」、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学、2009/9/25-28
23. 栗原佑太郎, 上岡隼人, 守友浩、「シアノ錯体薄膜の価数差分分光」、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学、2009/9/25-28
24. 上岡隼人, 平野正浩, 細野秀雄, 「ゲーレンナイト結晶中の  $\text{Eu}^{2+}$  の発光スペクトル」、2009 年 電気化学秋季大会, 東京農工大学 小金井キャンパス(小金井市) 9 月 10-11 日 2009 年
25. 阿部雄太, 金廷恩, 松田智行, 柴田恭幸, 守友浩, 「アルカリ金属置換された Co-Fe シアノ錯体の相分離」、第 54 回物性若手夏の学校, 長野県 シャレードイン志賀, 2009/8/24
26. 松田智行, 金廷恩, 大沢仁志, 谷田肇, 宇留賀朋哉, 守友浩, 「プルシアンブルー類似体のカチオン応答性」、第 59 回錯体化学討論会、長崎、2009 年 9 月。
27. 栗原佑太郎, 船島洋紀, 石田雅也, 浜田典昭, 守友浩, 「価数制御された遷移金属シアノ錯体の電子構造」、日本物理学会 2010 年年次大会、岡山大学、2010/3/20-23
28. 大村彩子, 栗原佑太郎, 石崎学, 栗原正人, 守友浩, 「価数差分分光による Fe-Ni シアノ錯体混晶の酸化・還元プロセス」、日本物理学会 2010 年年次大会、岡山大学、2010/3/20-23
29. 阿部雄太, 上岡隼人, 松田智行, 守友浩, 「 $\text{RbNi}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  シアノ錯体の圧力誘起相転移」、日本物理学会 2010 年年次大会、岡山大学、2010/3/20-23
30. 松田智行, 金廷恩 ^, 守友浩, 「ペンタシアノニトロシル鉄錯体における格子の熱応答」、日本物理学会 2010 年年次大会、岡山大学、2010/3/20-23
31. 柴田恭幸, 守友浩, 「シアノ錯体接合体の機能性と膜形態」、日本物理学会 2010 年年次大会、岡山大学、2010/3/20-23

32. 柴田恭幸, 守友浩, 「シアノ錯体接合体の機能性と膜形態」, 2010 年日本応用物理学会関係連合講演会, 東海大学, 2010/3/17-20

ポスター発表(主要なもの)

1. T. Shibata, and Y. Moritomo, "Functionality of geterojunction of Prussian blue analogues", TSAMS2009, Tsukuba, 2009/10/11-12
2. H. Kamioka, T. Shibata, and Y. Moritomo, "Dynamics of photo-induced phase transition in Co-Fe cyanide films", TSAMS2009, Tsukuba, 2009/10/11-12
3. T. Igarashi, T. Matsuda, J. E. Kim, and Y. Moritomo, "Structural phase transition induced by hole-doping in Co-Fe cyanide", TSAMS2009, Tsukuba, 2009/10/11-12
4. Y. Kurihara, H. Kamioka, and Y. Moritomo, "Valence-differential spectroscopy of Fe-Fe cyanide film", TSAMS2009, Tsukuba, 2009/10/11-12
5. Y. Abe, H. Tanida, T. Uruga, and Y. Moritomo, "Optical spectra of  $(K_{1-x}Na_x)_{0.35}Co[Fe(CN)_6]_{0.74} \cdot zH_2O$ ", TSAMS2009, Tsukuba, 2009/10/11-12
6. A. Omura, H. Tanaka, M. Kurihara, M. Sakamoto, and T. Kawamoto, "Electrochemical control of the elution property of Prussian blue nanoparticles thin films: mechanism and application", TSAMS2009, Tsukuba, 2009/10/11-12
7. T. Matuda, J. E. Kim, H. Tanida, T. Uruga, and Y. Moritomo, "Cation exchange induced phase transition in cobalt(II) hexacyanoferrate(II)", TSAMS2009, Tsukuba, 2009/10/11-12
8. T. Matsuda, J. E. Kim, K. Ohoyama, and Y. Moritomo, "Thermal expansion phenomena in Prussian blue analogues", TSAMS2009, Tsukuba, 2009/10/11-12
9. 上岡隼人, 柴田恭幸, 守友浩, 「Co-Fe シアノ錯体膜の過渡吸収分光とその温度依存性」, 日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学、2009/9/25-28
10. 阿部雄太, 谷田 肇、宇留賀朋哉、守友浩, 「アルカリ金属置換された Co-Fe シアノ錯体の光学スペクトル」, 第 54 回物性若手夏の学校、長野県 シャレードイン志賀、2009/8/23
11. T. Shibata and Y. Moritomo, "Rapid response of all solid device with Prussian blue junction", PDSTM2010, 筑波、2010/2/6-8
12. Y. Kurihara, H. Kamioka, and Y. Moritomo, "Valence-differential spectroscopy of transition metal cyanides", PDSTM2010, 筑波、2010/2/6-8
13. Y. Abe, J. E. Kim, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Phase control by external stimuli in cyano complex", PDSTM2010, 筑波、2010/2/6-8
14. H. Kamioka, T. Shibata, Y. Moritomo, "Dynamical process of photo-induced phase transition in Co-Fe cyanide films", PDSTM2010, 筑波、2010/2/6-8
15. K. Igarashi, T. Matsuda, J. Kim, and Y. Moritomo, "Symmetry control by guest concentration in Co-Fe cyanide", PDSTM2010, 筑波、2010/2/6-8
16. T. Matsuda, J. Kim, H. Osawa, H. Tanida, T. Uruga, Y. Moritomo, "Structural Phase Transition by Cation Exchange in Cobalt(II) Hexacyanoferrate(II)", PDSTM2010, 筑波、2010/2/6-8
17. 上岡隼人、守友浩, 「フェムト秒時間分解イメージ測定用の小型顕微鏡筒の開発」, 第4回ポリスケールテクノロジーワークショップ、東京理科大学、2010/3/5

## <受賞>

1. 五十嵐一泰:PDST2010 で Young Student Award
2. 阿部雄太: 第 54 回物性若手夏の学校でポスターセッション最優秀賞
3. 栗原佑太郎: 第三回新竹一筑波シンポジウムで Award for the Best Poster

## <特許>

1. 守友 浩、五十嵐一泰、「不揮発性エレクトロクロミック素子およびカチオンの移動を制御する方法」特願 2009-111178、2009/4/30
2. 守友 浩、柴田恭幸、「エレクトロクロミック素子および表示装置」、特願 2009-202058、2009/9/1
3. 守友 浩、栗原佑太郎、「シアノ架橋金属錯体超構造作成方法およびシアノ架橋金属錯体超構造作成装置」特願 2010-076810、2010/3/30

## <その他>

1. 新聞記事

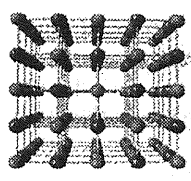
**電子・原子の高速運動**  
**同時計測し関連解明**  
**高輝度光センターなど**

高輝度光科学研究センター（兵庫県佐用町）と理化学研究所、筑波大学は共同で、大型放射光施設「SPRING-8」の高精度X線を用いて、電子と原子の高速な運動を同時に計測することに成功した。光励起による電子と原子の運動が関連づけられれば、光記録のメカニズムの解明につながる。次世代DVDなど光記録材料の設計・開発が進むと期待される。科学技術振興機構（JST）のアロシエクトの一環で研究した。研究グループは、時間分解能が1000億分の4秒のX線回折と、同10兆分の1秒の光吸収を同時に測定するシステムを開発した。

このシステムを使い、物質に光を照射すると原子が移動し、別の物質相に変化する「光誘起相転移」を示すコバルト―鉄シアノ錯体を試料にして測定した。その結果、電子が100億分の1秒運動すると、原子間の距離が1様に変化することを突き止めた。

物質の性質は光照射で変化するため、光記録として利用できる。コバルト―シアノ錯体は低温で光励起すると、光誘起相転移で磁石に変わる。

コバルト―鉄シアノ錯体の模式図



H22.127  
日刊工業新聞  
(科学技術・大学/29面)



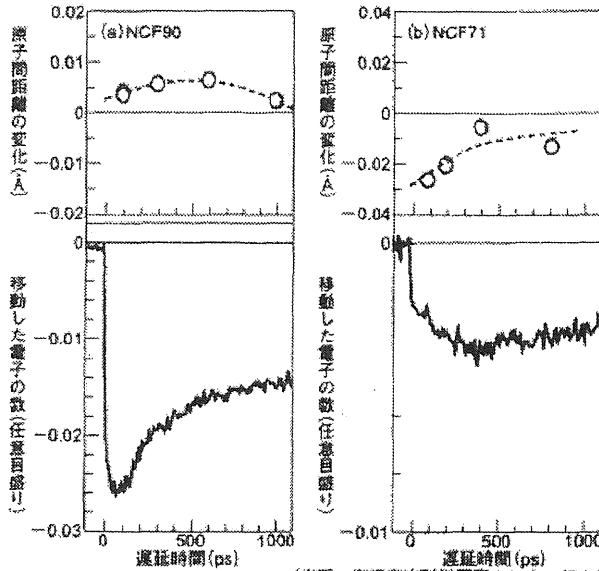
# 電子と原子の超高速運動

高輝度光科学センターなど 同時計測に成功

Spring-8 使い 世界初

【高輝度光科学センター】で鉄イオンは2個、NCF90は3個で鉄イオンは3個で「同時にコバルトイオン」ある。光照射を行うと「コバルトイオン」を「原子を見る光」

「原子を見る光」で、時間分解された回転パターンを測定すると、散乱角の大きさから原子間の距離が分かる。「電子を見る光」により移動した電子の数が分かる。NCF90装置では「励起する光」により電子が移動し、これにより生成される2個のコバルトイオンの半径が大きいため原子間距離が1様に大きくなっている。また、NCF71装置では逆に1様に原子間距離が小さくなっている。今回の研究の結果は、C/Dなどで使用される光刺激のメカニズムを解明し、性能向上に大きく貢献するものと期待される。



【図】原子間距離の変化(上段)と移動した電子の数(下段)の遅延時間依存性

別原子タンサフアマイアライザと再生増幅器から「励起する光」と「電子を見る光」を作った。「原子を見る光」と「電子を見る光」は200 fsの正確なタイミングを合わせることで出来る。

「原子を見る光」で、時間分解された回転パターンを測定すると、散乱角の大きさから原子間の距離が分かる。「電子を見る光」により移動した電子の数が分かる。NCF90装置では「励起する光」により電子が移動し、これにより生成される2個のコバルトイオンの半径が大きいため原子間距離が1様に大きくなっている。また、NCF71装置では逆に1様に原子間距離が小さくなっている。今回の研究の結果は、C/Dなどで使用される光刺激のメカニズムを解明し、性能向上に大きく貢献するものと期待される。

## 電子と原子の超高速運動を同時計測

高輝度光科学センターなど

【高輝度光科学センター】、科学技術振興機構、理化学研究所、筑波大学大型放射光施設(Spring-8)の高輝度X線を用いて、電子と原子の超高速運動の同時計測に世界で初めて成功したと発表した。これまで、異なる研究者が異なる試料に対してそれぞれ運動を計測していたため、両者の相関を精度よく決めることが

できなかったが、この新規な計測法を用いて、光誘起相転移を示すCoO/Feシアン錯体において、電子の運動が100億分の1秒の時間で原子間距離を1様に変化させることを見いだした。この現象の発見は、コンパクトディスク(CD)やデジタル多用途ディスク(DVD)といった光ディスクの性能向上に大きく貢献することが期待される。8日に発行される応用物理学会誌「アップライド・フィジックス・エクスプレス」に掲載される。

H22.1.7  
科学工業日報  
(総合・11面)

# 電子と原子の超高速運動 SPRING8で同時計測

## 世界初 理研、JASRI、筑波大など成功

理化学研究所の高田昌樹・主任研究員、高輝度光科学研究センター（JASRI）の木村誠・副主任研究員、筑波大学の守及浩教授らは、SPRING8の高輝度X線を用いた電子と原子の超高速運動の同時計測に世界で初めて成功した。光記録のメカニズムを解明し、光記録デバイスの性能向上に役立つものと期待される。応用物理学会誌（*Applied Physics Express*）オンライン版に10日掲載された。

光照射により物質の性質が変化する光照射効果は、DVDなどの光記録に利用されている。例えば、Cofesein（錯体は低濃度で光励起を生成）で磁石に変化する（光誘起相転移）。より高濃度な書き込みや高い記録密度を有する光記録材料の開発指針を得るためには、光記録のメカニズムを明らかにする必要がある。これまで多くの研究者が、超高速時間分解分光により電子の超高速運動を調べてきたが、一方でフランスの研究グループが超高速時間分解X線回折により、原子の超高速運動を明らかにした。しかし、時間分解回折と時間分解分光との間には食い違いが出ていた。異なる研究者が異なる試料に対して実験を行っていたためだ。

そこで研究グループは、SPRING8のビームラインを用いて、1000億分の4秒の時間分解能のX線回折と10兆分の1秒の時間分解能の光吸収の同時計測を行った。

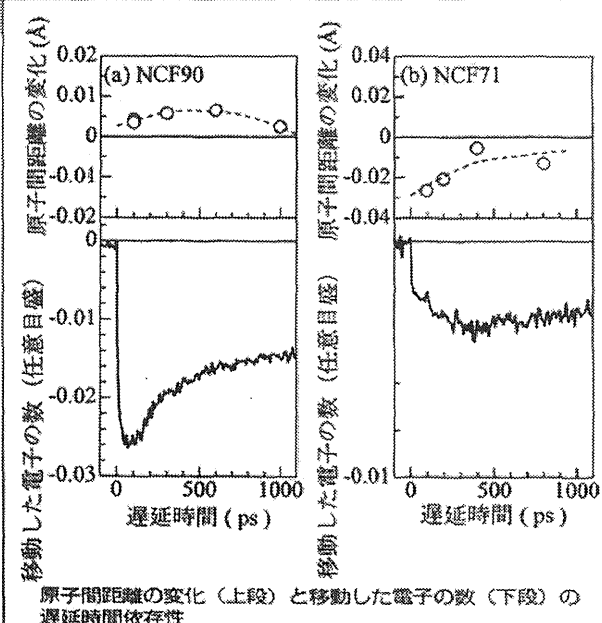
測定した試料は、インジウム錫酸化物からなる透明電極上に成長させたNCF90薄膜とNCF71薄膜。1万分の1の角度程度の微塵積層から構成されている。コバルトイオンと鉄イオンが交互に並んでおり、隣までの距離（格点定数）はNCF90が $0.995 \text{ nm}$ 、NCF71が $1.03020 \text{ nm}$ 、NCF71薄膜では、コバルトイオンは $3 \text{ nm}$ で鉄イオンは $3 \text{ nm}$ 、NCF90薄膜では逆にコバルトイオンが $3 \text{ nm}$ で鉄イオンが $3 \text{ nm}$ 、光照射で鉄イオンとコバルトイオンと鉄イオンとの間を電子が移動し、2つの価数が入れ替わる。

実験装置は、SPRING8のビームラインから作り出される強いX線パルス（パルス幅1000億分の4秒）を原子を見る光として利用。タンサファイアレーザーと再生増幅器によって生成されたレーザーパルス（パルス幅10兆分の1秒）から、励起する光と電子を見る光を作った。この2つの光を作り出すことで同時計測が可能になった。原子を見る光で、時間分解された回折パターンを測定すると、散乱角の大きさから原子間の距離がわかる。NCF90薄膜では励起光により電子が移動し、この時間で原子間距離を1秒

半価が小さいため、原子間の距離が1秒しか移動しない原子間の超高速運動と全体のわずかな超高速運動との関係の同時計測により、電子移動によるこれらの運動の時間が原子間距離を1秒

に変化させることが明らかになった。今回開発された同時測定システムを用いれば、電子移動により生成する3個の超高速運動と全体のわずかな超高速運動との関係の同時計測が可能で、光励起によるこれらの運動の時間と原子間距離を1秒

できれば、光記録のメカニズムも明らかになり、その速度や効率を高める指針が得られると期待される。特に、光記録現象はCDやDVDといった東洋デバイスで利用されており、その性能向上に貢献するものも期待される。



原子間距離の変化（上段）と移動した電子の数（下段）の遅延時間依存性

H22.1.15  
科学新聞  
(4面)