

## 論文審査結果の要旨

氏名 松崎 弘幸

近年、物性科学の分野において、光によって物質の相転移を誘起し、巨視的な電子物性を制御しようという試みが注目を集めている。このような現象は光誘起相転移と呼ばれており、物性物理や物理化学の分野で活発な研究が進められている。また、この現象は、応用上の観点から光スイッチング素子の新しい動作原理としても期待されている。これまで、有機電荷移動錯体、共役系高分子、遷移金属化合物において光誘起相転移が見出されているが、その実現例は少なく、その機構についても十分に理解されていないのが現状である。

本論文は、以上の背景を踏まえ、強相関一次元系と呼ばれる物質群を対象として、新規な光誘起相転移の探索を目指したものである。一次元系では、電子の運動が閉じ込められるために、電子間の相互作用の効果が増大する。また、パイエルス転移やスピンパイエルス転移に代表されるように電子と格子との相互作用の効果もしばしば顕著に現れる。このような一次元系の中で、特に電子間に強いクーロン相互作用が働く強相関電子系では、光照射によって生成した電子励起や光キャリアが、強い電子間相互作用と電子（スピン）格子相互作用の効果を通して、周囲の電子（スピン）系の巨かつ高速な変化をもたらすことが予想される。

本論文は6章からなる。以下にその内容を要約する。

- 第1章には、序論として、論文の目的と概要、一次元電子系の基本的な性質、光誘起相転移のこれまでの研究が概説されている。
- 第2章には、各種分光測定、および、磁性測定の方法が述べられている。
- 第3章では、一次元有機ラジカル結晶 TTTA における光誘起相転移の探索について述べられている。この物質は、温度低下とともに二量体化を起こし、常磁性相から反磁性(スピンパイエルス)相へ転移する。また、この転移は、室温近傍で巨大な温度履歴を示す。本研究では、光誘起反磁性-常磁性転移の実現とその機構解明を目的として、ナノ秒パルスレーザ光励起実験、光伝導測定、および、時間分解発光測定が行われた。その結果、温度履歴の内部の温度、および、転移温度以下の極低温において光誘起反磁性-常磁性転移が生じることが見出された。さらに、転移効率と光伝導の励起波長依存性の比較から、この相転移が光キャリアの蓄積によるスピンパイエルス不安定性の抑制によって誘起されることが明らかにされた。
- 第4章では、ヨウ素架橋複核白金錯体における光誘起相転移の探索について詳述されている。この物質では、白金二原子とヨウ素一原子が交互に並んだ一次元鎖がその物性を支配している。本研究では、まず、カウンターイオンを変化させた約 20 種類の物質について、系統的な分光測定と磁性測定が行われた。その結果、ヨウ素を介した白金間距離が長い物質では常磁性の電荷分極 (CP) 相が、短い物質では反磁性の電荷密度波 (CDW) 相が基底状態となることが明らかとなった。次に、CP 相にある錯体について、高圧下の分光測定が行われ、 $[(C_2H_5)_2NH_2]_4[Pt_2(pop)_4I]$  において CP 相から CDW 相への圧力誘起相転移が見出された。さらに、二つの相がそれぞれ安定および準安定となるヒステリシス領域で光照射実験が行われ、CDW→CP および CP→CDW の両方向で光誘起相転移が生じるこ

とが明らかとなった。後者の効率は、前者に比べ小さいが、その違いは、各相における光励起状態の性質の違いによって理解できることが示された。

- 第5章では、臭素架橋パラジウム錯体における光誘起相転移の探索について述べられている。この物質では、CDW 状態が基底状態であるが、少量のパラジウムをニッケルに置換することによってモットハバード (MH) 状態に転移することが明らかにされた。この結果から、光励起によって三価の状態を作り出すことにより、CDW から MH 状態への転移を誘起することが着想された。フェムト秒ポンプ-プローブ分光測定の結果から、光励起直後に一光子で二十金属原子を超える広い領域にわたって、CDW から MH 状態への転移が生じることが明らかとなった。さらに、この転移では、光励起直後に集団的な電荷移動がきわめて高速に生じ、それに引き続いて臭素の変位に対応したコヒーレント振動が生じることが見出された。これらは、この系の光誘起相転移が強い電子相関に基づく電子的な機構によって支配されていることを示す重要な結果である。
- 第6章には、本論文の結論が述べられている。

以上のように、本論文では、強相関一次元系において三種の新規な光誘起相転移を見出しており、この種の物質群の光機能性材料としての新しい可能性を開拓したものである。また、様々な分光測定を通してその機構に関して詳細な知見が得られており、物性科学分野への貢献は大きいものと考えられる。したがって、博士 (科学) の学位を授与できると認める。