

光誘起構造相転移

高工ネ機構、物構研、PF 那須奎一郎

1) 光誘起相転移とは

結晶に、僅か数個の可視光を照射しただけで、構成原子や電子の間に、照射前とは全く異なる新しい秩序が成長し、照射部分だけ構造が変化し、光学的・磁氣的・電気的特性も変わり、最終的には、巨視的規模にまで達する光励起状態のドメインが出現する。このような不思議な現象が、最近、相次いで、幾つかの結晶で発見されている。これら一群の現象は、総称して、光誘起相転移と呼ばれる。

2) 研究の焦点

この光誘起相転移が、

- 1) 如何なる条件下で起きるか、(物質の潜在的多重安定性)
- 2) 如何なる非線形動力学的機構を通して起きるか、(臨界性、初期条件敏感性)
- 3) 如何に通常の熱的相転移と相違するか。

特に、僅か数個の光照射と云う微視的過程から出発したにも拘らず、エネルギーの緩和と散逸を経るにつれ、巨視的規模にまで成長する、励起ドメインの自己増殖と秩序形成の非線形非平衡動力学を解明する。

3) 3大研究分野に跨る学際性

赤外から可視光を経てX線領域にまで跨る**固体分光学**、
新しい機能を有する物質材料を探索・開発する**物質・材料科学**、
自己秩序形成機構を解明する**非線形非平衡量子統計力学**

4) 現在研究対象となっている物質

テトラ・チア・フルバレン・パラ・クロラニル(TTF-CA)等の有機電荷移動型錯体結晶、
ポリ・ダイアセチレン等の各種有機ポリマー、
鉄アンモニア錯体、ハロゲン架橋型白金錯体、プルシアン・ブルー類似体、等の種々の金属錯体結晶、
SrMnO₃や、その他のマンガン系磁性化合物、
BiI₃、GaAs、等の無機層状及び超格子半導体、
SrTiO₃等の金属酸化物型誘電体、

5) 現在研究されている光誘起相転移現象の具体例とその論点

1. 有機電荷移動型錯体結晶テトラ・チア・フルバレン・パラ・クロラニル(TTF-CA)での光誘起イオン性 中性構造相転移
2. 鉄アンモニア錯体結晶での光誘起反磁性 常磁性相転移(光誘起磁気相転移)
3. SrMnO₃での光誘起強磁性 常磁性相転移(光誘起磁気相転移)
4. CdMnTeでの光誘起常磁性 強磁性相転移(光誘起磁気相転移)
5. SrTiO₃での光誘起常誘電 強誘電性相転移(光誘起巨視的反転対称性破綻)
6. BiI₃での励起子常流動 超流動相転移(光誘起ゲージ対称性破綻)
7. プルシアン・ブルー類似体における光誘起強磁性と転移温度光制御
8. 光誘起相転移と熱誘起相転移とは異なると云う実験的証明(鉄アンモニア錯体結晶)

6) 硬軟 X 線分光の果たす役割とその国内外の状況

1. 時間分割構造解析

光誘起相転移研究の発展段階においては、可視光照射によって生成する巨視的励起ドメイン生成を、実際に実験的に観測する方法は、やはり、赤外吸収や、別の可視光吸収の測定であった。例えば、有機電荷移動型錯体結晶テトラ・チア・フルバレン・パラ・クロロニル (TTF - CA) での光誘起イオン性 中性構造相転移では、イオン性状態から中性状態へ転移した TTF 分子の数を計測するのは、TTF 分子の光吸収スペクトルの変化や、赤外吸収スペクトルの変化であった。

しかし、これは、迂遠な方法なので、現在は、フェムト秒からピコ秒の超短 X 線パルスを用いて、可視レーザー照射後の励起ドメインの生成を、直接時間分割で構造解析しており、個々の原子の動き、ドメインの空間的構造、その時間的な生成と消失、等の動力学が、次第に詳細に明らかになってきている。

具体例

1. 1 Ge 結晶の光誘起超高速固相_液相転移、(研究機関 ALS),
Si(111)基板上に成長させた Ge 薄膜、可視レーザーを照射し Ti-K アルファ線で時間分割構造解析。可視レーザー照射後、約 0.1 ピコ秒で、固相特有のブラッグ・ピークが消失。
1. 2 VO₂ 結晶での光誘起超高速絶縁体_金属相転移 (研究機関 ALS),
低温モノクリニック型絶縁体に可視レーザーを照射し、Cu-K アルファ線で時間分割構造解析。可視レーザー照射後、約 0.1 ピコ秒で、ルチル型金属相に転移し、ルチル型に特有のブラッグ・ピークが発生。
1. 3 TTF - CA における光誘起高速中性_イオン性相転移 (研究機関 ESRF)
Beam Line ID09, 中性相にレーザーを照射し、放射光で時間分割構造解析。可視レーザー照射後、約 400 ピコ秒で、イオン性相に特有のブラッグ・ピークが発生。
1. 4 光誘起相転移と熱誘起相転移とは異なると云う実験的証明
(研究機関 SPring-8, 守友浩、名大工)
鉄アンモニア錯体結晶の低温反磁性相にレーザーを照射して得られる光誘起常磁性相と、この物質の温度を上げて出来る高温常磁性とを、X線構造解析で比較したところ、両者で常磁性相の格子定数が明瞭に異なる事が判明。これには高速の測定は不用。

2. 光誘起 XAFS

光誘起相転移の前後における X 線吸収端の構造の変化を測定し、相転移による原子の局所の変位を直接決定。転移を起こした部分を溜め込むだけなので、高速の測定は不用。

例 鉄アンモニア錯体結晶での光誘起反磁性 常磁性相転移
における XAFS 変化。研究機関 KEK-PF、大柳 (産総研)、田中 (京大)

3. 光誘起軟 X 分光

光誘起相転移の前後における光電子スペクトル、内殻 X 線吸収スペクトル、発光スペクトルの変化を測定し、相転移による電子状態の変化を決定。転移を起こした部分を溜め込むだけなので、高速の測定は不用である。しかし、時間分割軟 X 線分光が実現すれば、電子状態の変化の動力学も解明できるようになる。

辛 (物性研) 鎌田 (分子研、佐賀大理工)、岩住 (物構研)