

光で作られた隠れた準安定相

強い可視光で固体を光励起すると相転移が誘起されることが知られている。これを光誘起相転移と呼び、近年、精力的な研究がなされている。さて、通常の熱励起では、全ての低エネルギーの準粒子（格子振動、スピン波、等）の励起を通じて、新しい物質相への相転移（光誘起相転移）が誘起される。これに対して、光励起により、電子系を共鳴的に励起される。つまり、光励起と固体中の相互作用を上手に組み合わせれば、熱励起では到達できない準安定相に到達できる可能性がある。

プルシャンブルー類似体 ($A_xM[Fe(CN)_6]_y \cdot zH_2O$: Aはアルカリ金属、Mは遷移金属)は、図1に示すようなジャングルジム構造を形成する。この物質系は、古くは顔料（プルシャンブルー）、最近では、エレクトロクロミズム、Cs 除去剤、二次電池正極材料の有力候補として注目を浴びている。この物質系の特徴は、ゲストであるアルカリ金属イオンの量を電気化学的に制御できることである。中でも、コバルトプルシャンブルー類似体は顕著な相転移を示す。 $Na_{0.15}Co[Fe(CN)_6]_{0.71} \cdot 5.8H_2O$ 薄膜 (NCF71)は、温度上昇にともない 210K 付近で、薄膜の色が紫から赤に変化する。この色変化は、(1) Fe サイトから Co サイトへ協力的な電荷移動（電荷移動相転移）と、(2) N 低スピン Co^{3+} から高スピン Co^{2+} へのスピン転移、によるものである。しかしながら、 $Na_{0.79}Co[Fe(CN)_6]_{0.90} \cdot 2.9H_2O$ 薄膜 (NCF90) では、この電荷移動相転移は消失する。これは、NCF90 薄膜では Co 周りの配位場が強いため、高スピン Co^{2+} が不安定化したためである。

最近、筑波大学数理物質系のメンバーを中心とする研究グループは、温度では相転移を示さない NCF90 薄膜をフェムト秒レーザーで光励起を行い、Co の価数状態の時間発展を調べた。その結果、電荷移動状態である Co^{2+} の寿命が 32 ns と極端に長いことを見出した。このような長寿命は、準安定状態の形

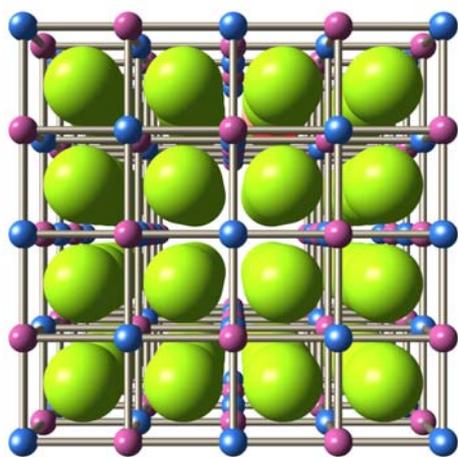


図1; プルシャンブルー類似体の模式図。シアノ基（棒）に架橋された遷移金属（小さな球）がホスト格子を形成する。このホスト格子の空隙をゲストであるアルカリ金属イオン（大きな球）が占有する。

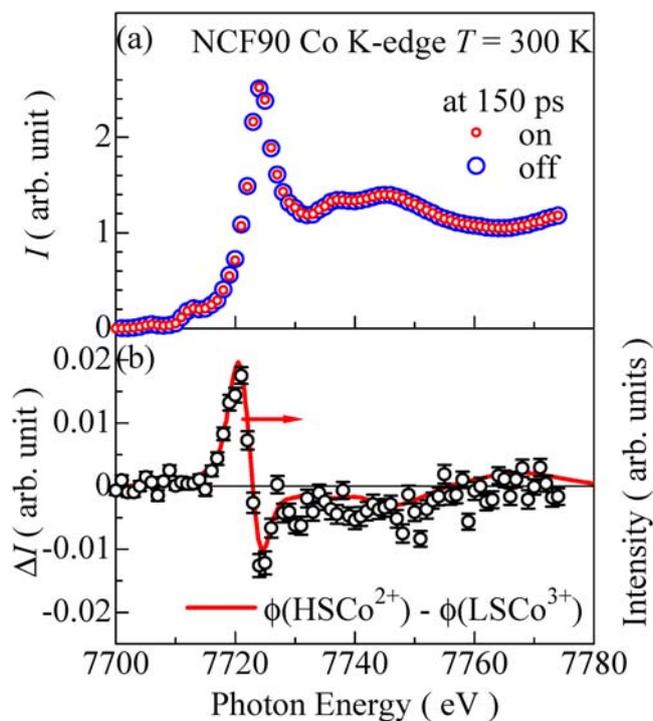


図2: (a)光励起あり (on) となし (off) の条件における Co の K 吸収端付近の X 線吸収スペクトル。(b) 差分 X 線吸収スペクトル (○)。実線は、高スピン Co^{2+} の X 線吸収スペクトル ($\Phi(HSCo^{2+})$) と低スピン Co^{3+} の X 線吸収スペクトル ($\Phi(LSCo^{3+})$) との差分 X 線吸収スペクトル。

成を強く示唆している。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)の 2013 年 3 月号に掲載された。

実験はフォトンファクトリーの NW14A ビームラインで行われた。NCF90 薄膜の Co の K 吸収端付近の時間分解 X 線吸収分光を行ったところ、光励起により高スピン Co^{2+} が形成されていることが分かった (図 2)。形成された高スピン Co^{2+} の濃度 (0.007/Co) は励起光子密度 (0.005/Co) と同程度であった。高スピン Co^{2+} の立ち上がり時間が装置分解能 (100ps) 以下であり、寿命は 32 ns であった。筑波大学数理物質系を含む研究グループは、過去に、NCF90 薄膜の格子定数の時間発展を報告[Y. Fukuyama, *et al. Applied Physics Express* **3** (2010) 016601]している。それによると、フェムト秒レーザーで光励起を行うと格子定数はわずか(0.05%)増大する。格子定数増大の立ち上がり時間は装置分解能以下(100ps)、で寿命は少なくとも 1 ns 以上である。これらの実験結果より、準安定状態とは、『格子が一様に広がった低濃度の高スピン Co^{2+} 不純物が存在する状態』、であることが明らかになった。

本研究では、第三世代放射光 X 線光源とフェムト秒可視光レーザーシステムを同期させることにより、隠れた準安定相に関する手がかりを得ることができた。しかしながら、まだ X 線パルスの幅が 100ps と広いため、その内側の時間で何が起きているかを知ることができない。次世代光源である X 線自由電子レーザー (SACLA) やエネルギー回収型線形加速器 (ERL) を使えば、この「不可知」の時間領域における相転移ダイナミクスが明らかになるであろう。

原論文

Photoinduced Phase Transition into a Hidden Phase in Cobalt Hexacyanoferrate as Investigated by Time-Resolved X-ray Absorption Fine Structure

[Yutaka Moritomo, Hayato Kamioka, Takayuki Shibata, Shunsuke Nozawa, Tokushi Sato, Shin-ichi Adachi, J. Phys. Soc. Jpn. **82** \(2013\) 033601](#)

問合せ先：守友浩（筑波大学数理物質系）

上岡隼人（筑波大学数理物質系）

足立伸一（KEK 物質構造研究所）