

電子密度レベルでの構造解析による光誘起相転移現象の研究

加藤 健一

JASRI / SPring-8, CREST / JST

光誘起相転移は、熱・圧力・磁場のような外場による相転移と比較して、超高速かつ高効率といった特長を持つため、実用面でブレークスルーとなる可能性を秘めている。近年、その特異な現象の起源を明らかにするために、実験及び理論の両面から基礎的研究が盛んに行われている。そのような一連の研究の過程で、結晶構造を直接的に明らかにすることの重要性が認識されながらも、分光学的手法による研究と比較して、回折現象を利用した構造研究は驚くほど少ない。本研究の目的は、光誘起相転移を示す物質において、原子位置レベルを超えて、物性に直接関与した電子密度レベルでの結晶構造を実験的に明らかにすることである。

光誘起相転移を光誘起相の寿命で分類すると、大きく三種類に分けることが出来る。一種類目は、スピントロニクスオーバー錯体の Light Induced Excited Spin State Trapping に代表される、照射後も光誘起相が数時間オーダーで安定である、永続的光誘起相転移である。二種類目は、その対極に位置する、パルスレーザー照射直後のみ存在する、過度的光誘起相転移である。三種類目として、以上の二種類の光誘起相転移の中間領域とも言える、照射下でのみ現れる、動的な光誘起相転移が挙げられる。本研究では、系統的に研究を進めるために、異なった種類の光誘起相転移を示すそれぞれの物質を対象とした。一つ目は、永続的光誘起相転移を示す金属シアノ錯体である。二つ目は、動的な光誘起相転移を示すスピントロニクスオーバー錯体である。三つ目は、過度的光誘起相転移を示す有機導体である。

本研究では、実験手法として放射光粉末回折法を用いた。なぜなら、可視レーザー光により均一励起出来るような微量試料でも、電子密度レベルでの構造解析に必要な統計精度のX線回折データを得るためである。使用した施設は、第三世代放射光SPring-8の粉末回折ビームラインBL02B2である。このビームラインに、永続的及び動的な光誘起相転移物質の構造研究を行うため、照射下放射光粉末回折装置を立ち上げた。この装置を用いて得られたデータを、リートベルト法とマキシマムエントロピー法を組み合わせた手法により解析した。その結果、金属シアノ錯体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ では、磁気転移に伴う電荷移動と結合形態の変化を明らかにすることに成功した^[1]。また、スピントロニクスオーバー錯体 $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ では、照射下でのみ存在する金属-配位子間の結合形態を見出し、有機導体 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ では、電荷整列パターンを明らかにした^[2]。

講演では、ピコ秒領域の過度的光誘起相転移を明らかにするべく立ち上げた、ポンプ・プローブ法を用いた時間分解粉末回折システムも合わせて報告する。

[1] Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 255502.

[2] Angew. Chem. Int. Ed., 43 (2004) 3670.