

光誘起相転移におけるスイッチングダイナミクス

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 西野正理¹, 宮下精二²

光誘起相転移 (PIPT) 現象は光メモリーなどへの応用と非平衡現象の解明という立場から様々な研究が行われている。これらの現象を統計力学の立場から考察すると何が相転移の本質的な秩序変数となっているかによって照射の役割が異なる。ここではスピנקロスオーバー化合物の PIPT に注目し、個々のスピンの High Spin(HS) 状態の割合が秩序変数と考えられる場合 (W-モデル) と HS 状態になったスピンの磁性状態を示すことが本質的な場合 (BC-モデル) に照射の役割を考察し、秩序状態の変化 (スイッチング) の機構を確率モデルを用いて明らかにする。

1 スピנקロスオーバー化合物の光誘起相転移

光誘起相転移 (PIPT) 現象は光による磁氣的、電氣的特性の制御など光素子への応用に果たす役割の重要性から、また、熱的相転移現象とは異なる新たな相転移現象がもたらす緩和現象の解明という側面からも多くの興味を集めている。光がトリガーとなって引き起こされる相転移は、スピנקロスオーバー錯体の相転移、電荷移動錯体の中性相とイオン性相 (ダイマー化) 転移、磁性半導体の光キャリア誘起強磁性、マンガン酸化物の金属-絶縁体転移などに見ることができる。[1, 2, 3, 4] 特にスピנקロスオーバー化合物の PIPT に注目する。スピנקロスオーバー錯体は、鉄 (Fe) やコバルト (Co) などの d 電子の状態において、大きなスピンを持つ High spin(HS) 状態と非磁性あるいは小さなスピンを持つ Low spin(LS) 状態のエネルギーが接近しているために、温度や圧力などの刺激により状態が変化し得る化合物である。1980 年代の半ばに $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 等の化合物において、低温で d-d 遷移に相当する光を照射すると LS 状態から HS 状態へ変わり HS 状態にとどまるという報告がなされた。[1] 1990 年代半ばには、佐藤らにより Fe, Co 系プルシアンブルー化合物³ において、非磁性の常磁性状態とフェリ磁性状態 (秩序相) をそれぞれ可視光と近赤外光でスイッチングできることが見出された。PIPT のメカニズムはしばしば断熱ポテンシャルを用いて分子の性質として説明されることが多い。しかし、系全体にわたって協力的におきる現象であることが種々の実験から明らかにされてきている。ここでは協力現象を示すモデルの違いによって PIPT の秩序変数が変わり、その結果 PIPT の機構が異なることを示す。[7]

¹ E-mail: nishino@spin.t.u-tokyo.ac.jp

² E-mail: miya@spin.t.u-tokyo.ac.jp

³ $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$ [5], $\text{K}_{0.4}\text{Co}_{1.3}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [6]

2 W-model

HS, LS の占める割合に関する相転移のモデルに, Wajnflasz[8] によって提案された次のモデル (以下 W-モデル) がある.

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j + \sum_i \Delta_i S_i, \quad S_i = \underbrace{-1, \dots, -1}_u, \underbrace{1, \dots, 1}_r. \quad (1)$$

このモデルでは LS 状態の縮退度 (u) と HS 状態の縮退度 (r) が等しくない ($r > u$) ために生じるエントロピー効果に注目している. $S = -1$ は分子が LS 状態であることを表し, $S = 1$ は HS 状態であることを表す. LS と HS のエネルギー差を $\Delta_i = \Delta > 0$ とする. このモデルは, 隣接するサイトの状態が LS 同士あるいは HS 同士のときはエネルギー的に有利 ($J_{ij} = J > 0$) であるが, 異なるタイプの場合には不利という状況を考えたものであり HS の割合は $f_{\text{HS}} = (\langle S_i \rangle + 1)/2$ で表すことができる. 秩序変数は HS 状態の割合である. W-モデルおよびその拡張モデルは, 温度により滑らかに f_{HS} が変わる場合, 一次転移で変わる場合, あるいは二段階転移を示す場合等スピrokロスパー錯体の実験結果を再現することができる.[7, 10, 11] このモデルに光照射の効果を考える. 光照射は定常状態での秩序変数 $\langle S \rangle$ の分布を変えるが, このような変化は Δ や温度の実効的な変化としてとらえることができる [9]. 図 1 に示すように光照射前に安定であった LS 状態 ($\langle S_i \rangle < 0$) が光照射後には不安定となり, HS 状態への緩和が起こる. ここで光照射を止めると系のパラメーターは A 点のものに戻るが, このとき準安定状態の HS 状態になる. このようにして, LS→HS のスイッチングができる. 同様に HS→LS のスイッチングも異なる光照射により実現できる. この場合, 光照射はポテンシャルを図 (1) のように変化させ, 状態の安定性を直接制御する効果をもっている⁴. ここでの緩和過程はこれまで良く知られている準安定状態緩和機構 (核生成), あるいはスピノーダル分解によるものと考えられる.[12, 13]

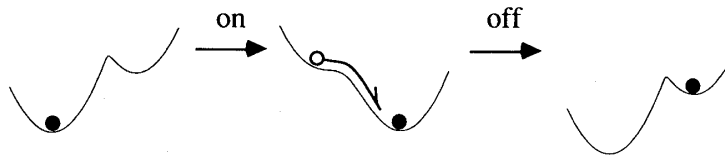


図 1: 光照射による LS→HS の概念図.

3 BC-model

HS 状態のエントロピー効果が小さく, 磁氣的相互作用によって準安定状態が現れるモデルの場合について考察する. あるパラメーター領域で非磁性状態が安定相となり, 強磁性状態が準安定

⁴ 次節に扱うマスター方程式の方法を使って光の効果として LS 状態と HS 状態の安定・準安定性が図 1 のように入れ替わることを示すことができる.

状態になる次のモデル (BC-model [14, 15]) を考える.

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + D \sum_i S_i^2, \quad (2)$$

ここで $S_i = \pm 1, 0$ である. $S_i = 0$ は非磁性の LS 状態であり, $S_i = \pm 1$ は HS 状態で up または down の磁性状態にあることを意味する. D は LS 状態から HS 状態への励起エネルギーである. このモデルは (1) に似ているが, HS 間の磁気的相互作用の効果が取り入れられているということで本質的に異なるモデルである.

このモデルに対して光照射効果を考える. 光照射により, LS 状態は励起され HS 状態が誘起されるが, up spin と down spin は等確率で出現するため磁化に関しては対称性は破られない. W-モデルの場合は光照射によって直接 HS 状態の安定性を変えることが可能であったが, この場合は直接には秩序変数の磁化を制御できない. このような場合でも安定相と準安定相の間で双方向スイッチングが可能であるかについてマスター方程式の方法を用いて考察した. $S = \pm 1$ の間の遷移は HS 状態間のスピン状態変化の過程であり, その時間スケールは, 一般に構造変化を伴う LS 状態 ($S = 0$) と HS 状態 ($|S| = 1$) の間の時間スケールより小さいであろうと考えられる. 素過程の緩和時間の相対的關係が遷移のプロセスにおいて重要であると考え, 2つの素過程の time scale を調節できるようにマスター方程式を定式化した.[16] 解析の結果, これらの過程の time scale の適切なバランスが実現されたときに光照射により磁化の可逆的なスイッチングが可能となることが明らかとなった. 図 2 に LS 状態に光照射し, 切った後の磁化の緩和の様子を示す.

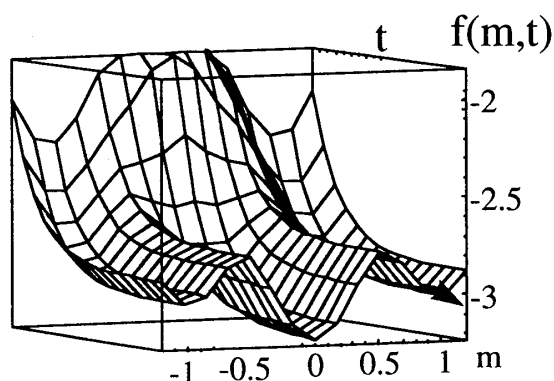


図 2: LS 状態に光照射した後に HS(up spin) 状態へ緩和する様子. 矢印は磁化の変化を表す.

4 まとめ

光誘起相転移現象の機構解明へ向けて様々なアプローチがある. ここでは協力現象によって秩序状態がマクロスケールへ変化するダイナミクスの特徴を W-モデルと BC-モデルの場合について調べた. W-モデルでは光照射は HS 状態の割合を秩序変数としたときに対称性を破る働きをし, 直接的に秩序状態を制御する役割を果たす. ここでは直接 LS, HS の安定性を入れ替えるのでダイナミクスは通常のスピンオーダー分解や準安定緩和の核生成の問題として扱えるだろう.

それに対し、BC-モデルの場合は、光照射は等確率で ± 1 の磁化を誘起し磁気秩序に対して対称性は破られない。この場合は光照射が直接秩序状態を制御する役割は果たさない。そこでは磁気状態の自発的な symmetry breaking 現象が重要であり、その現象を促進するための局所的な磁化の変化のタイムスケールがLS $\leftrightarrow$ HSの変化のタイムスケールより速いことが必要でかつそのタイムスケールの間に適切なバランスが成り立っている必要があることが明らかとなった。

参考文献

- [1] S. Decurtins, P. Gülich, C.P.Köhler, H. Spiering, and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984), 1.
- [2] P. Gülich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994), 2024.
- [3] S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito, T. Koda, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 6853.
- [4] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 4257.
- [5] O.Sato, T.Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto, *Science* **272** (1996), 704.
- [6] O.Sato, Y. Einaga, T.Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto, *J.Electrochem.Soc.* **144** (1997), L11.
- [7] 西野正理, 宮下精二, 日本物理学会誌「解説」 in press.
- [8] J. Wajnflass and R. Pick, *J. Phys. Status Solidi* **40** (1970), 537.
- [9] M. Nishino, K. Yamaguchi, and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 9303.
- [10] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, and F. Varret, *J. Phys. I France* **2** (1992), 1381; A. Bousseksou, F. Varret, and J. Nasser, *ibid.* **3** (1993), 1463; A. Bousseksou, J. Constant-Machado, and F. Varret, *ibid.* **5** (1995), 747.
- [11] M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **35** (1974), 555.
- [12] P. A. Rikvold, H. Tomita, S. Miyashita, and S. W. Sides, *Phys. Rev. E* **49** (1994), 5080, and references therein.
- [13] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret., *Phys. Rev. B* **62** (2000), 14796; *ibid.* (2000), 14806.
- [14] M. Blume, *Phys. Rev.* **141** (1966), 517.
- [15] H. W. Capel, *Physica* **32** (1966), 966; **33** (1967), 295; **37** (1967), 423.
- [16] M. Nishino and S. Miyashita, *Phys. Rev. B* **63** (2001), 174404-1.