二氧化钒超快相变的热力学

Shreya Bagchi[1], Ernest Pastor[2,3], José Santiso[4], Allan S. Johnson[1+], Simon E. Wall[4]

1. IMDEA Nanoscience，西班牙马德里 *Faraday* 街 *9* 号，邮编 *28049 2.* 法国国家科学研究中心、雷恩大学、雷恩物理研究所，法国雷恩。*3.* 法国国家科学研究中心、雷恩大学、*DYNACOM*（材料动态控制实验室）- *IRL2015*，东京大学，日本东京。

5. 加泰罗尼亚纳米科学与纳米技术研究所（*ICN2*）、西班牙国家研究委员会和巴塞罗那科学技术研究所，巴塞罗那自治大学校园，*Bellaterra*，邮编 *08193*，西班牙巴塞罗那

5. 物理与天文学系，奥胡斯大学，丹麦奥胡斯

+通讯作者：*allan.johnson@imdea.org*

超快光激发是实现相变选择性控制的一种新兴途径。然而，要确定哪些模主导了转变，以及光激发能多有效地作用于这些模，仍然十分困难。二氧化钒就是一个典型例子：加热或光激发会使其从单斜绝缘体转变为金红石型金属。长期以来，人们一直在争论这一相变究竟是由电子驱动还是由结构驱动，以及其结构成分是由单一结构模驱动的相干转变，还是本质上属于热过程。在这项工作中，我们基于温度依赖的超快泵浦–探测测量建立了一个简单的热力学框架，并将其与无微观细节建模进行比较，以确定该相变的驱动机制。结果表明，热声子谱的完整布居，尤其是高频氧模的布居，是稳定金属相所必需的。我们的方法可直接用于确定其他光诱导相变的性质，无需复杂的多信使实验，并能为新的控制策略提供指导，甚至适用于非相干转变。

对复杂材料的控制对于利用量子性质[1–4]的量子技术至关重要。一种强有力的新兴策略是超快光激发：通过调节光脉冲，驱动特定模式或自由度，从而选择性地控制相变[3,5]。驱动场在介质的大范围区域内施加均匀且相干的力，可能由此引发均匀且相干的转变；而超快脉冲则能以高场强作用于材料，同时避免造成损伤，并减少能量从目标模式向外重新分布。

问题在于，通常很难先验地确定哪些是主导特定相变、必须被选择性激发的关键模，也难以确定超快光激发是否只影响这些模。越来越多的研究表明，多模耦合会引发相干光学控制的异常特征[6,7]，，使其偏离单一模式被选择性驱动时预期的行为。这些发现凸显了无序和熵的贡献，即使在超快时间尺度上也至关重要[8–11]。

因此，光激发在超快时间尺度上驱动相变的机制仍存在争议。

电子与结构的复杂性

这些复杂情况在二氧化钒 (VO_2)[12,13] 中体现得淋漓尽致。室温下，VO_2 是一种单斜 M_1 相绝缘体，每个晶胞中含有四个钒离子。加热至高于 343 K 的临界温度，或以高于临界通量的能量进行光激发时，VO_2 会发生一级结构相变，转变为金属金红石 R 相，每个晶胞中仅含有两个钒离子（**图 1(a)**）。自发现以来，VO_2 相变的本质一直存在争议[14],，争议源于转变温度附近发生的电子与结构变化之间复杂的相互作用。一些研究强调电子关联效应在驱动类莫特绝缘体-金属转变[15], 中的作用，另一些研究则突出佩尔斯型结构转变[16], 所具有的晶格畸变的重要性；近来，还有研究强调熵驱动的结构涨落[17,18]的作用。

当 VO2 在低于临界通量的条件下受到激发时，单斜（M1）相中会出现相干声子[13, 19–24]，使钒二聚化和倾斜发生调制。早期研究认为，这种相干运动会持续跨越相变[13], ，并将相变归因于这些具有明确频率和波矢的声子[21,25]。相反，有研究观察到电子跃迁与相干 M1 声子同时出现，并据此认为，光激发会使电子莫特有序熔化，而这一过程独立于由此产生的结构响应[20,23]。在类似激发条件下，VO2 中出现非平衡相的报道进一步支持了这种解耦机制[26–29]。

相比之下，近期的时间分辨漫散射 X 射线散射实验[8,30] 对相干声子的重要性提出了质疑，揭示出低温结构在相变过程中迅速无序化。研究发现，光激发后 ~50 fs 内漫散射强度便有所增加，同时单斜相的布拉格峰强度也同样迅速降低，这为类似于温度驱动相变的有序-无序转变提供了证据[17]。双泵浦测量[29], 进一步证实了这一解释：该测量显示，对 6 THz Raman A_{1g} 模的相干激发不会影响启动结构相变所需的能量。相比之下，非相干声子的激发会调制所需的总能量。值得注意的是，即便存在无序[8], ，特定布拉格反射处的相干运动仍然持续，这表明其中存在更复杂的相互作用。

在时间域开展此类研究颇具挑战，因为强电子-声子耦合会导致结构转变和电子跃迁几乎同时发生，时间尺度在亚百飞秒[31], ，快于许多探测方法的时间分辨率。此外，静态加热、有限的穿透深度[28], 以及对 VO_2, 这类强关联材料中的实验进行建模的复杂性，都进一步增加了阐明声子在相变中作用的难度。

在此，我们提出一种替代方法，用于识别主导 VO_2 中光诱导相变的关键模。我们利用超快热容对维度和粒子统计的依赖性，判别光诱导相变是否只需在纯电子过程中激发费米子电子浴[24] (**图 1(b)**)，或激发沿特定晶格坐标的少数离散玻色子声子模，产生低维相干结构响应$_2$(图 1(c))，

又或是激发完整的*N*维玻色声子浴，使晶格中的许多振动自由度在熵驱动或热过程中被激发[8] (**图 1(d)**)。对上述每种情况进行热力学处理，都会得出不同的临界通量温度依赖性[22,26,28,29]，；这一依赖性与所研究材料的微观细节无关，因此也适用于 VO_2 这类复杂体系。

我们通过系统分析 VO_2 中引发结构相变所需的临界能量或通量随温度的变化，结果表明，该相变确实属于有序-无序型或热型。此外，我们发现，该相变对高频氧声子模的布居有着出乎意料的强烈依赖，而在讨论 VO_2时，这些声子模往往被忽略。相比之下，相干拉曼活性模不受温度影响，证实了它们在相变过程中仅起旁观者作用。最后，我们讨论了如何运用这一方法，普遍识别量子材料中光致相变的可控性和关键模，并为非相干转变制定新的控制策略。

VO_2的超快热容

对 VO_2 进行全维建模一直是一项极具挑战性的任务，因此，人们常采用现象学模型或玩具模型来理解超快实验中的实验特征[31–34]。尽管这些模型有助于理解微观效应，但所需的大量近似使得明确判定变得困难。本文则采用一种不依赖先验假设的统计热力学处理，其优势在于无需对材料进行微观描述即可预测特征标度律。

其基本思路如下：如果某个特定模式或自由度是超快相变的成因，那么驱动相变所需的能量只取决于该自由度。由于在给定温度下，相关模式中总会存在一定数量的预先存在的激发（准粒子），其数量由这些模式的热容决定，因此驱动相变所需的总能量会随温度变化，具体取决于这些相关模式的热容。无论光激发本身是否为热激发，这一点都成立。此前对 VO_2 的测量表明，引发结构相变所需的能量确实取决于温度，不过不同研究[20,23,28] 对此结果的解释各不相同，而且这种依赖关系尚未得到系统分析。

一般而言，驱动相变所需的能量可表示为 $L - U(T)$，其中L 是相变的总能量，包括任何潜热或零点能；$U(T)$则是光激发前相关模式的相关内能。对于 VO_2 ，我们考虑了三种不同的潜在驱动机制，它们各自对应不同的内能依赖关系：

电子跃迁：对于仅涉及电子的类莫特转变，光激发会产生电子-空穴对，并迅速达到平衡[35]。电子和空穴可描述为遵循费米统计的三维自由电子气，电子热容源于费米面附近传导电子的热激发，表示为：$C_{el} = \gamma T$，其中γ 是电子热

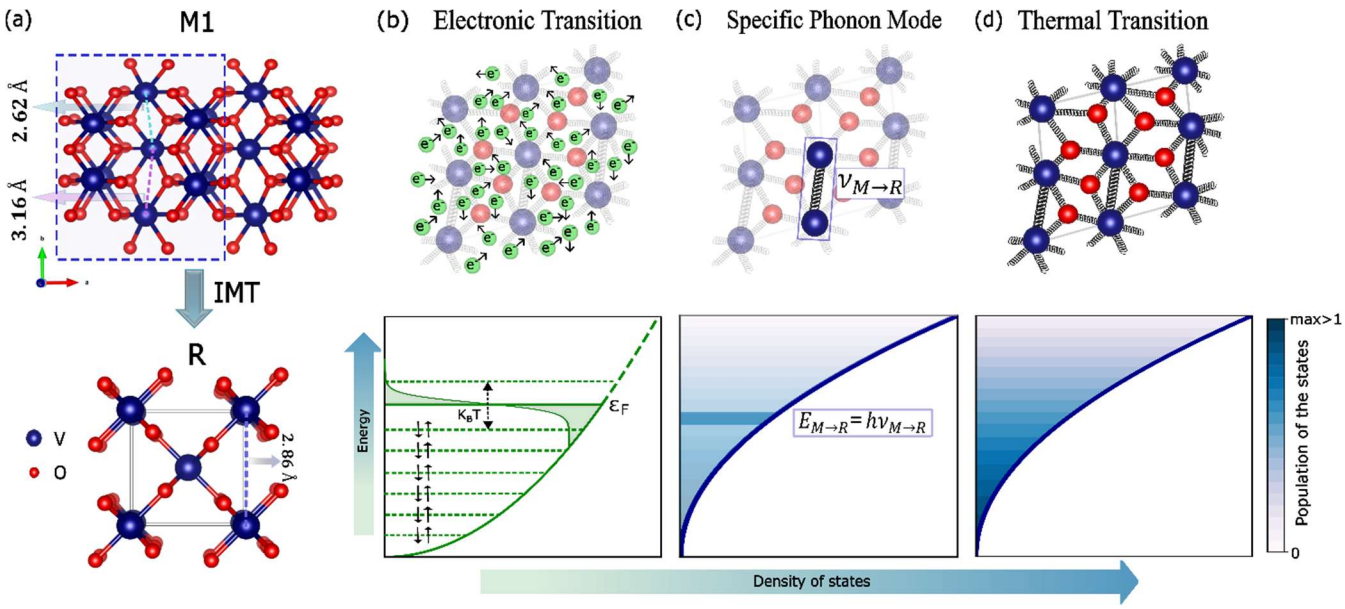


图 1 VO_2： （a）VO2在绝缘单斜（M1）相和金属金红石（R）相中的晶体结构。在单斜相中，V–V链发生二聚化，V–V间距交替为 3.16 Å 和 2.62 Å；而在金红石相中，V–V间距均匀，为 2.86 Å。（b–d）示意图展示了描述 VO2中绝缘体-金属转变（IMT）的三种不同情形，包括实空间示意图（上图）和态密度图（下图）：（b）纯电子机制，仅激发载流子的布居就足以驱动带隙闭合。电子态遵循费米子占据规则，光激发前，载流子可受热激发至费米能级附近数个k_B T 的范围内。（c）由特定声子介导的路径，其中，激发特定的晶格振动模 $\nu_{M\to R}$ 会直接打破 V–V二聚化。只有沉积到这一单一玻色模中的能量会控制相变，所有其他模式均为旁观模。（d）晶格完全热化，所需能量分布在所有玻色子声子模之间。当累积振动能（热能和光注入能量）使晶格温度升至临界温度以上时，相变便会发生。

容系数，由费米能级处可用电子态的密度和玻尔兹曼常数决定（**图 1(b)**）。

电子对内能的贡献为 $U_{el}=\int_0^T C_{el}\ (T')\ dT' \Longrightarrow U_{el}=\gamma\frac{T^2}{2}$，因此纯电子转变应表现出对初始温度的二次依赖性。我们注意到，实际情况下，绝缘相中的带隙使温度依赖性极弱，因为在转变温度以下，几乎没有载流子受到热激发而跨越带隙；但这一点不会影响我们的分析，并已由 γ 因子涵盖。

特定声子模：对于仅由一个连接高温相与低温相的声子模激发所触发的相变 $\nu_{M\to R}$，我们只需考虑该单一模的热占据数，如正则配分函数所给出（**图 1(c)**）。这在形式上等同于爱因斯坦模型，该模型将热容视为源自具有单一特征频率的声子。传统的爱因斯坦模型认为所有原子都以该频率振动；但由于声子遵循玻色统计，其他模的存在——即便它们不直接贡献于超快热容——也不会改变那些确实参与其中的模的占据数随温度的变化关系。声子的内能为 $U_{ph}^E=U_0\frac{\theta_E}{e^{\theta_E/T}-1}$，其中 $\theta_E=\frac{h\nu}{k_B}$ 为爱因斯坦温度，ν 为模频率，U_0 表示由系统中振子数量决定的总能量尺度。因此，该能量仅取决于相关模的频率和温度。

热转变：在热转变过程中，吸收的能量会迅速重新分配，并在所有自由度之间达到平衡。对于 VO_2[36,37] 中的热转变以及许多其他材料，热容主要由晶格（声子）贡献决定。此时，内能由声子态密度与玻色子的正则配分函数加权后积分得到，关键在于选择合适的态密度。描述晶格热容贡献的最简单模型是德拜模型，该模型将固体视为弹性连续介质，其振动频率最高可达截止频率，即德拜频率 ω_D ，或相应的德拜温度 T_D。（**图 1(d)**）。该模型中的内能为 $U_{ph}^{D} = 9NK_BT(\frac{T}{T_D})^3 \int_0^{T/T_D} \frac{x^3}{e^x-1} dx$。尽管德拜模型无法完整描述任何真实材料所具有的态密度，但它成功捕捉了许多固体的热行为，并描述了连续分布的玻色态占据数。值得注意的是，VO2中的超快相变发生在恒定体积下[28] ，且主要涉及高频光学声子；低频声学模对这一转变的贡献微乎其微，甚至完全没有贡献。因此，我们改用有隙德拜模型[38], ，该模型排除低频声学声子，仅考虑较高频率的光学模。具体做法是在德拜积分中引入一个较低的截止频率（或温度 T_c）。于是，有隙德拜模型中的内能可表示为 $U_{ph}^{GD} = \frac{9NK_BT^4}{T_D'^3 - T_c^3 + T_D'T_c^2 - T_cT_D'^2} \int_{T_C}^{T} \frac{x}{T} (T_D' \quad \frac{x-x_c}{e^x-1})//\mathrm{dx}$。

因此，这三种情况分别表现出不同的特征性温度依赖性，而对微观描述的考量极少。

实验结果

为探究触发结构相变所需的能量，我们测量了低于临界温度的宽温度范围内相变的通量依赖性。我们采用持续时间为 ~12 fs 的 700 nm泵浦光脉冲，在通过脉冲激光沉积法生长于 TiO_2 (001) 单晶衬底上的 60 nm 外延 *c* 轴取向 VO_2 薄膜中诱发光诱导相变；样品置于闭循环氦低温恒温器中（生长条件遵循参考文献 39 中的描述）。随后使用 ~11 fs、1800 nm 脉冲探测反射变化；实验装置的更多细节见“方法”部分及参考文献[40]。

图 2(a) 展示了在 77 K 下测得的若干泵浦通量对应的代表性高分辨率时间轨迹，其总体上与此前对 VO_2[19–23,25] 的研究结果一致。在低通量下，我们观察到 6 和 10 THz 的振荡，这对应于由位移激发 A_{1g} 声子模所产生的相干声子振荡。这些振荡表现出强烈的激发通量依赖性，通量越高，阻尼越快。在 3 ps 之后，在所研究的整个温度范围内均未检测到明显的振荡分量，表明相干声子模完全退相干，与通量无关。

除振荡分量外，我们还观察到瞬态反射率随通量呈现显著的非线性依赖关系，这是相变的标志。为系统地量化这种非线性，我们记录了泵浦通量从 5 到 22.5 mJ/cm^2 的大范围超快响应（见补充信息 S1）。渐近区域内的平均瞬态反射率

通过对 3 至 4 ps 范围内的数据取平均值计算得出。由此得到的通量依赖值见**图 2(b)**。与此前对 VO_2[26,29] 及其他相变材料[5,41–43] 的研究结果一致，我们观察到双线性行为，这表明变化从相内变化转为相间变化。对于 VO_2, ，双线性行为已被用于指示从单斜相到金红石相的相变。根据这些数据，通过拟合双线性函数并取较陡线性函数的截距，得到通量阈值（见方法）[26,29]。在 77 K 下，我们观察到通量阈值为 17 mJ/cm2，这与此前对类似 VO2样品进行的 X 射线测量结果一致[28,30]。

通量阈值的温度依赖性

接下来，我们通过在温度从 25 K 到 314 K 之间以 12 K 为步长扫描时测量通量依赖的瞬态反射率，评估通量阈值对温度的依赖性。我们在完全绝缘的单斜相中探测至低于 T_c 40K 的温度，以避免金属相发生静态热成核带来的任何影响[44] **图 2(c)**展示了临界通量随温度的变化。在低温下，我们观察到响应几乎保持恒定。然而，随着温度升高，通量阈值单调下降，降幅超过 50%。

接下来，我们将数据与前文讨论并在**图 1(b–d)**中展示的三种模型进行定量比较。将数据拟合到通用表达式 $F_c = L - U(T)$，其中 L 被视为自由参数常数，包含任何相关的潜热或零点能。我们进一步展开 $U(T) = \alpha * P(T)$，其中 α 是自由参数，而 $P(T)$包含各模型特征性的温度标度，即对于电子跃迁，T^2 。采用自由参数是为了计入材料属性（如吸收长度）相关的不确定性。对于单模声子模型，我们将频率固定为主导瞬态响应、且通常被认为会调制跃迁的 6 THz 模式[13,45]。对于热模型，我们采用有隙德拜模型，并将 250 K 和 1200 K 分别作为 VO_2[17,45] 光学声子谱的下限和上限截止频率。

图 2(c)展示了采用全部三种模型得到的拟合结果及其相应残差。我们发现，即使忽略其在定量上的严重夸大，电子热容也无法很好地描述通量阈值的行为。因此，我们排除了这种情况。同样，6 THz 模式的情况与观测数据明显不符，这表明该模式与相变无关，这与近期的双泵浦实验[29]结果一致。相反，有隙德拜模型与实验数据吻合良好。我们的观测表明，触发 VO2 中光诱导结构相变所需的能量，无法通过激发单个光学声子

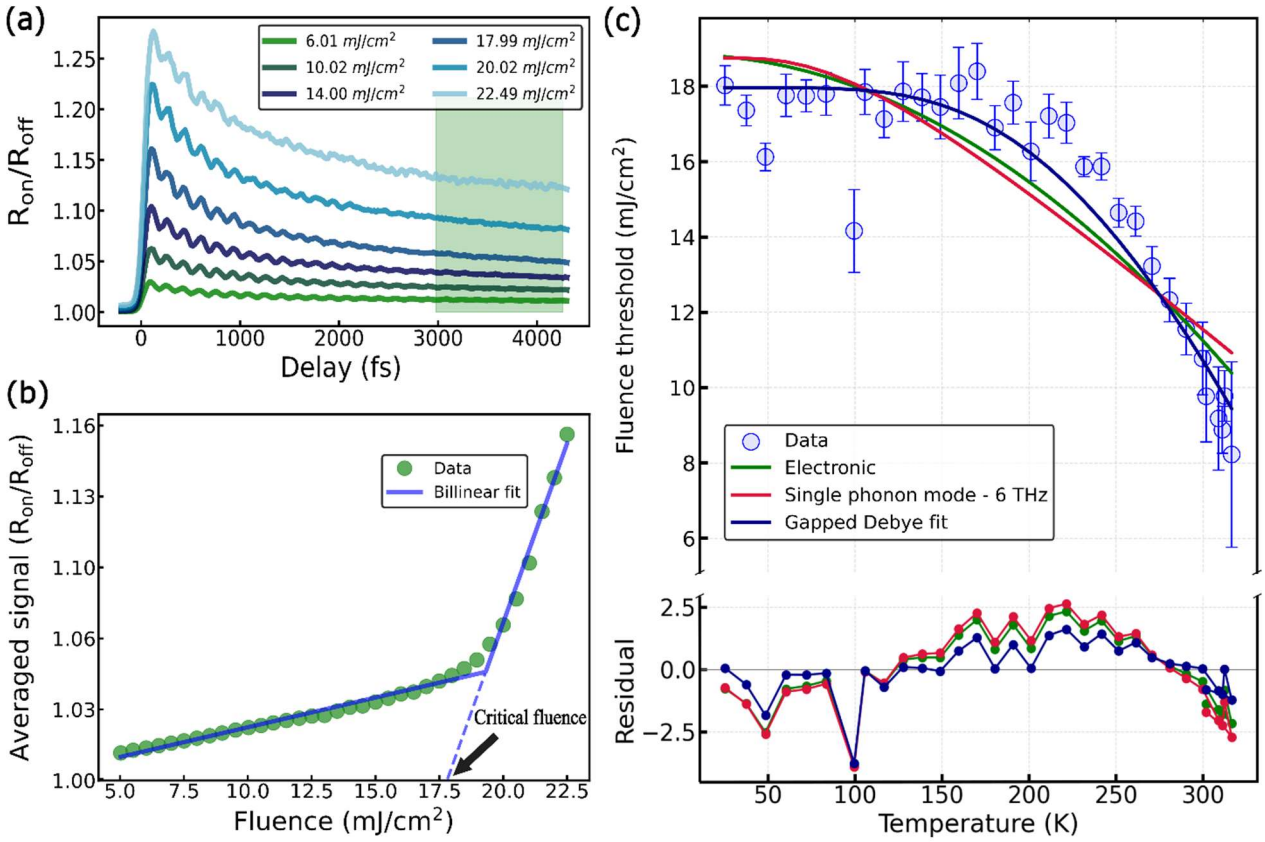


图2 VO_2的温度依赖性临界通量： (a) 使用700 nm泵浦光和1800 nm探测光，在不同通量下单斜VO_2 的泵浦–探测响应。数据在77 K下测得。渐近区域的平均瞬态反射率通过对3–4 ps区间（绿色阴影区域）取平均计算得到。(b) 84 K下3至4 ps之间的平均泵浦–探测信号随通量的变化（绿色）。数据用双线性函数拟合（蓝色）。临界通量定义为第二线性分量的截距（虚线：第二线性拟合的外推），此处约为17.5 mJ/cm2。(c) 通量阈值的温度依赖性（浅蓝色圆圈）及其误差棒，以及对应于所研究三种情形的拟合：电子热容（绿色）、频率为6太赫兹的单声子（红色），以及下限截止温度为250 K、扩展上限截止温度为1200 K的带隙德拜拟合（深蓝色）。各拟合对应的残差以与各自拟合相同的颜色显示于下方。误差棒由双线性拟合的方差和协方差得到（见方法）。

模。相反，它们指向一种涉及宽范围的全局晶格响应
振动模来解释。

光学性质和声子模的温度依赖性

接下来，我们考虑其他也可能解释所观测热行为的情形。值得注意的是，如果光吸收或相干声子截面随温度显著变化，即通量标度因子 α 依赖于温度，则可能出现类似的响应。为检验这些情形，我们考察光学性质和相干声子模的温度依赖性，并将其与临界通量所得结果进行比较。我们在20至330 K的温度范围内、以6 mJ/cm^{2}的恒定通量采集了高分辨率时间迹线。100 K下的一条示例迹线如**图3(a)**，所示，其中显示了由先前讨论的A_{1g} 声子模产生的相干振荡。我们使用如下函数[29]对该迹线进行拟合：

$$\frac{\Delta R}{R} = -0.5\left(1 + erf\left(\frac{t}{t_g}\right)\right)\left(B_e e^{\frac{-t}{t_e}} + A_{ph} e^{\frac{-t}{t_{ph}}} cos\,\omega t + Ce^{\frac{-t}{t_s}} + E\right) + D, \qquad (1)$$

其中，t_g 是泵浦脉冲和探测脉冲的时间互相关，B_e 和C 是非相干贡献的振幅，t_e 和t_s 是非相干寿命，

而A_{ph}和 t_{ph} 分别是声子模的振幅和声子寿命，*E*是长时间渐近反射率，*D*是静态加热产生的一小部分贡献。图**图3(a)**展示了一个具有代表性的拟合结果及其对应的残差，说明该模型能够准确捕捉观测到的动力学过程；更多细节见方法。

图 3(b) 展示了相干声子模 A_{ph} 的振幅以及长时间渐近反射率 *E*。 二者对温度的依赖性都可以忽略不计，这表明 VO_2 样品在整个温度范围内的光学性质保持不变，因此临界通量依赖性不能归因于光吸收或反射率的变化。负时间延迟反射率对温度的依赖性可以忽略不计（补充信息），也支持这一结论。此外，在所研究的温度范围内，相干晶格振荡的强度基本保持不变，因此可以排除相干声子激发截面的变化是其成因。

接下来，我们考察模软化是否有所贡献，这与在铋[46] 和某些电荷密度波系统[47–49]中的观察结果类似。**图3(c)**展示了模频率ω 随温度的变化。尽管声子频率呈现出明显的软化趋势，但整体变化不到5%，似乎不足以解释观测到的临界通量变化50%。我们进一步使用与拟合临界通量依赖性相同的带隙德拜型函数，对这种依赖性进行拟合并加以量化（**图 3(c)**中的紫色曲线）。两者整体吻合度很差。相反，数据与二次函数 $A - B * (T)^2$ 吻合良好（**图3(c)**中的蓝色拟合曲线），这表明声子软化受非简谐声子机制支配，而这类机制不同于支配相变的机制。最后，我们考察 A_{1g} 声子模衰减率的温度依赖性，如**图3(d)。**所示。衰减率具有很强的温度依赖性，但与通量阈值并不相关。不过，使用非简谐衰减模型拟合后，结果吻合极佳（蓝色曲线，详情见方法）；该模型认为，光学声子衰变为两个波矢相反、频率为光学模一半的声学声子[46,50,51]。

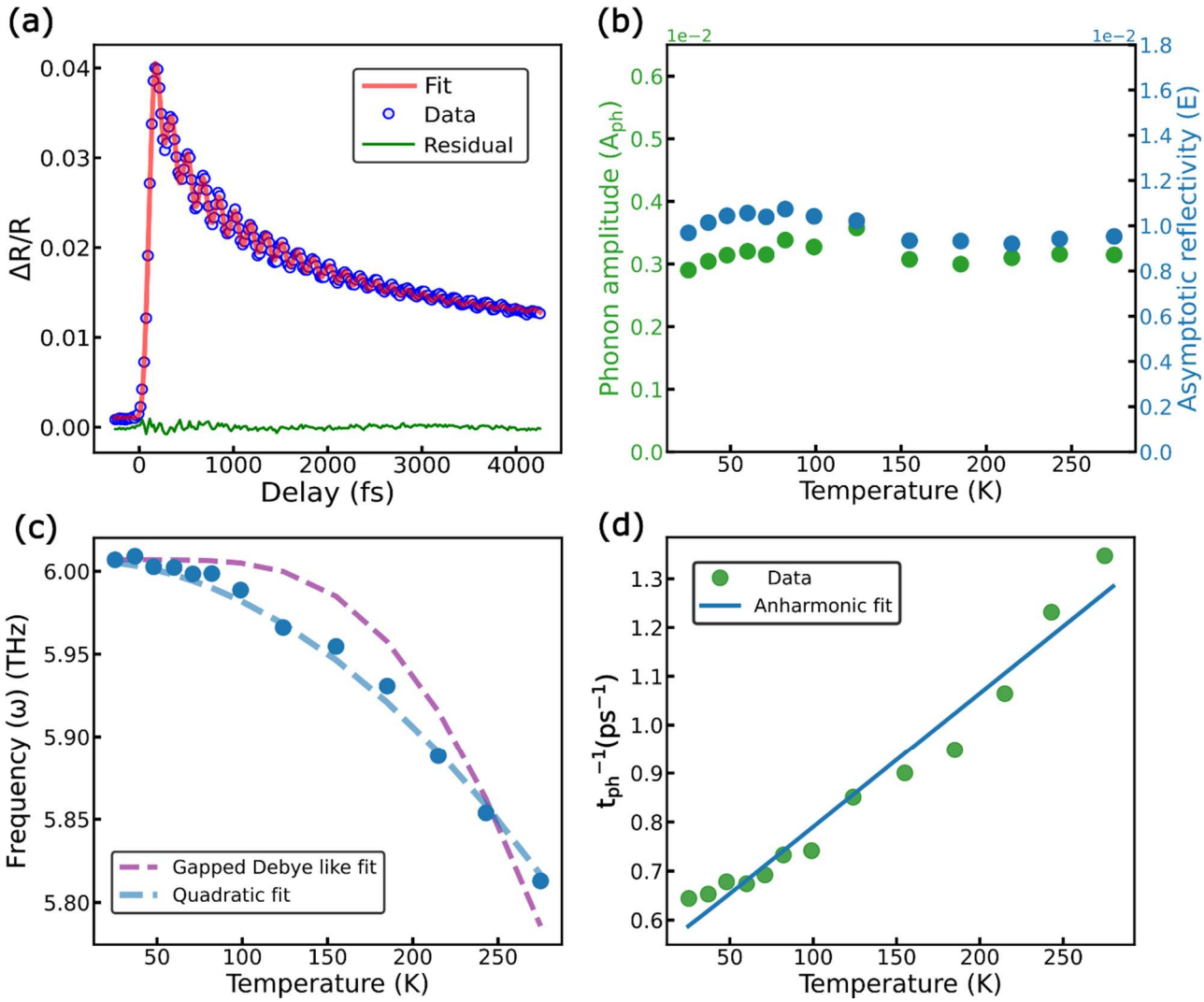


图 3 相干声子动力学：100 K 下的泵浦-探测曲线，采用 700 nm泵浦光和 1800 nm探测光，通量为 6 mJ/cm2（蓝色），显示出相干声子振荡。使用方程 (1) 进行的拟合以红色显示，相应的残差以绿色绘出。(b) 相干声子模的振幅（拟合得到的 A_{ph}，绿色）和长时间渐近反射率（方程 (1) 中的参数 E， 拟合得到，蓝色）随温度的变化；二者在测量范围内几乎没有变化，表明晶格动力学和光学性质基本不受温度影响。如果相变由温度依赖的光学变化驱动，E 将呈现通量阈值趋势。(c) 相干声子模的频率（拟合得到的 ω ）随温度的变化。使用两种模型拟合声子频率：带隙德拜型函数（紫色）和二次函数（蓝色）。二次函数拟合更好地反映了温度依赖性，表明声子行为受独立于引发相变的能量输入过程的其他过程影响。(d) 声子模的衰减率随温度的变化。实线（蓝色）为使用非简谐衰减模型（方法）对数据进行的拟合。

讨论

我们的数据表明，只有带隙德拜模型能够很好地描述光诱导相变的热依赖性，而且这种依赖性不能归因于相干模式的反常行为。这表明，相变是通过无序化或热驱动机制进行的；在这一过程中，宽带声子布居使晶格失稳，从而触发相变。这带来了若干启示。

首先，结果表明，相干性并非驱动结构相变的决定性因素。这与X射线全散射实验相一致

所显示的超快有序-无序[8,30] 以及近期的双泵浦实验[29]表明，相干晶格模式对能垒没有影响。我们的分析表明，在某些k点[8] 处相变过程中观测到的较小相干程度，要么对相变机制没有可辨别的影响，要么可能与X射线和光泵浦的穿透深度失配[52]等实验条件有关。

其次，结果表明，瞬态电子效应仅影响光激发后的前~200 fs，但在此之后相变能否得到稳定，取决于向声子浴的能量传递。在这一框架下，确定哪些声子能带对相变最为关键，是核心问题。

VO_2 中的光学声子频率范围从略低于 6 THz 到约 25 THz[17,45]。我们发现，在单模爱因斯坦模型拟合中允许声子频率自由变化，得到的最佳拟合频率为不符合物理实际的 33.5 THz；不过，在 25 THz 下也能得到良好拟合（见补充信息）。虽然这两个频率都无法被我们的 12 fs 泵浦脉冲相干激发，这与无序化路径相符，但拟合效果尚可，表明高频氧模在相变中起着关键作用。

与此一致，我们进一步发现，对德拜拟合参数进行变化表明，要准确描述温度依赖性，激发高能晶格振动是必不可少的；无带隙德拜模型以及采用较低高频截止的模型均无法实现良好拟合（见补充信息）。其他声子态密度模型同样表明高频模至关重要；这一点可从**图 2c**所示数据中直接看出：通量阈值在 200 K（17 meV 热能）之前大致保持恒定，随后开始急剧下降。

高频声子能带在超快相变能量学中的突出作用，对现有模型提出了挑战[17,18], 这些模型几乎完全聚焦于低频声学能带，或约 6 THz 的最低频光学声子[17,45]。这些模式主要具有钒的特征，在远低于 200 K 时就已开始大量布居。我们推测，高频能带的重要性可能与相变过程中声子态密度的变化有关；在单斜相中，声子截止频率达到 110 meV，而在金红石相中则降至 80 meV。这些变化构成了声子熵对相变的最大贡献[17], ，而这些氧特征模式的布居可能使钒势显著软化，并使二聚体在此时变得平坦且高度非谐的势能面上分离[8], ，即使忽略低能声学支的相应变化也是如此。利用目前可在X射线自由电子激光装置上获得的硬X射线阿秒脉冲[53]，或许能够直接探测高能氧声子模式，以及它们在超快相变过程中对低能模式的重整化作用。

需要指出的是，我们的分析是在数皮秒时间尺度上进行的，因此我们的结果并不能排除电子驱动转变，以及在更短的时间延迟和更低的通量下发生转变的可能性。近期具有数飞秒分辨率的研究已经

表明，在亚百飞秒时间尺度上，电子变化可能先于结构变化，这提示了发生纯电子转变的可能性[31]。然而，正如本研究及先前的X射线研究[30]，所观察到的，极强的电子-晶格耦合会使任何纯电子转变迅速向晶格传递能量，并在最初的数百飞秒内弛豫至基态，除非提供足够的能量使晶格也发生转变，即将其加热至转变温度以上。因此，任何纯电子转变都预计只能维持极短时间。

更广泛地说，我们的结果引发了关于生成亚稳态结构畸变的极限这一重要问题，因为无序化可能会迅速淬灭低对称性畸变。然而，我们的结果也指出了控制超快相变的新途径。具体而言，即使对于像 VO_2，这样的无序化相变，只有一组特定的晶格振动模对相变至关重要，而且这些振动模可能不同于直接连接不同相的振动模。这一事实表明，晶格势的光调控可能具有广泛的适用性，超越迄今所考虑的相干位移型系统[5]。

例如，非线性声子学[54,55] 或腔限域[56] 等方法，不一定要驱动与目标相变相关的特定振动模，而可以调制其他振动模，进而控制序参量的势能。这一策略与如下观察大体一致：VO_2 中的光诱导极化子型畸变可以降低启动相变所需的能量[29]；这些低频畸变也会改变势能景观，因此很可能调制了本文观察到的高频模所引起的重整化。进一步结合预激发与热力学方法开展实验，或可确定极化子究竟如何调制势能景观。

在此背景下，我们的热力学方法无需复杂的多信使实验，便能直接区分不同类型的转变（即相干、无序化、晶格、电子等），并识别关键模，因此是设计光诱导相变新控制策略的有力工具。我们的方法应广泛适用于各种系统，尤其适用于难以培育出多信使实验所需的大尺寸高质量晶体样品的系统。深入理解超快热力学，是将光相工程应用于 VO_2 及其他强关联材料的关键。

参考文献

1. Basov, D. N., Averitt, R. D. & Hsieh, D. 探索量子材料按需调控的性质。《自然·材料》 **16**, 1077–1088 (2017). 2. Waser, R. & Aono, M. 基于纳米离子学的阻变存储器。《自然·材料》 **6**, 833– 840 (2007). 3. de la Torre, A. 等 综述：量子材料超快调控的非热途径。《现代物理评论》 **93**, 041002 (2021). 4. Tokura, Y., Kawasaki, M. & Nagaosa, N. 量子材料的新兴功能。《自然·物理》 **13**, 1056–1068 (2017). 5**583**, 232 236 2020. Horstmann, J. G. 等 对表面结构相变的相干控制。《自然》 – ( )。

6. Amuah, E. B. 等. 采用超快宽带光谱测量 $Pr_{0.5}Ca_{1.5}Mn_4$中的电子相干声子耦合。预印本，https://doi.org/10.48550/arXiv.2508.14834 (2025)。7. Pal, S. 等. 铁电钙钛矿中太赫兹软模非线性的起源。Phys. Rev. X 11, 021023 (2021)。8. Wall, S. 等. 光激发 VO_2中钒二聚体的超快无序化。Science 362, 572–576 (2018)。9. Johnson, A. S. 等. V_2O_3光诱导结构相变中晶格相干性的超快丧失。Phys. Rev. Lett. 129, 255701 (2022)。10. Zong, A. 等. 光诱导相变中拓扑缺陷的证据。Nat. Phys. 15, 27–31 (2019)。11. Tokoro, H., Collet, E. & Pastor, E. 功能固体中的有序、无序与超快现象简介。Mater. Adv. 5, 6686–6689 (2024)。12. Cavalleri, A. 等. 超快固-固相变过程中 VO_2 的飞秒结构动力学。Phys. Rev. Lett. 87, 237401 (2001)。13. Cavalleri, A., Dekorsy, Th., Chong, H. H. W., Kieffer, J. C. & Schoenlein, R. W. VO_2中由结构驱动的绝缘体-金属转变的证据：超快时间尺度下的观察。Phys. Rev. B 70, 161102 (2004)。14. Morin, F. J. 在奈尔温度发生金属-绝缘体转变的氧化物。Phys. Rev. Lett. 3, 34–36 (1959)。15. Zylbersztejn, A. & Mott, N. F. 二氧化钒中的金属-绝缘体转变。Phys. Rev. B 11, 4383–4395 (1975)。16. Goodenough, J. B. VO_2晶体学转变的两个组成部分。J. Solid State Chem. 3, 490–500 (1971)。17. Budai, J. D. 等. 大声子熵驱动的二氧化钒金属化。《自然》515, 535–539 (2014)。18. Mellan, T. A. 二氧化钒中转变熵的起源。Phys. Rev. B 99, (2019)。19. Wall, S. 等. 超快光诱导绝缘体-金属转变过程中 VO_2 电子与结构性质演变的追踪。Phys. Rev. B 87, 115126 (2013)。20. Pashkin, A. 等. 采用多太赫兹光谱研究 VO_2 中的超快绝缘体-金属相变。Phys. Rev. B 83, 195120 (2011)。21. Wall, S. 等. 通过相干声子探测晶格对称性的超快变化。Nat. Commun. 3, 721 (2012)。22. O'Callahan, B. T. 等. VO_2超快绝缘体-金属转变动力学的非均匀性。Nat. Commun. 6, 6849 (2015)。23. Kübler, C. 等. VO_2超快绝缘体-金属相变过程中的相干结构动力学与电子关联。Phys. Rev. Lett. 99, 116401 (2007)。24. Slusar, T. V. 等. 相干声子揭示应变 VO_2 薄膜链状结构中的莫特转变。Sci. Rep. 7, 16038 (2017)。25. Kim, H.-T. 等. VO_2 中的单斜关联金属相作为莫特转变的证据：相干声子分析。Phys. Rev. Lett. 97, 266401 (2006)。26. Morrison, V. R. 等. 超快电子衍射揭示单斜 VO_2 的光诱导类金属相。Science 346, 445–448 (2014)。27. Otto, M. R. 等. 光激发如何调控二氧化钒的结构与性质。Proc. Natl. Acad. Sci. 116, 450–455 (2019)。28. Vidas, L. 等. VO_2 是否存在瞬态单斜金属相？Phys. Rev. X 10, 031047 (2020)。29. Johnson, A. S. 等. 以关联无序全光学种子激发光诱导相变。Nat. Phys. 20, 970–975 (2024)。30. de la Peña Muñoz, G. A. 等. 电子碰撞力可加速超快晶格无序化。Nat. Phys. 19, 1489–1494 (2023)。

31. Brahms, C. 等. 二氧化钒中的解耦少飞秒相变. Nat. Commun. 16, 3714 (2025). 32. Zhang, L. 等. 二氧化钒光诱导相变的张量网络研究. Npj Quantum Mater. 10, 32 (2025). 33. Van Veenendaal, M. 二氧化钒中的超快光诱导绝缘体-金属转变. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 87, 1–6 (2013). 34. Lysenko, S., Vikhnin, V., Rúa, A., Fernández, F. & Liu, H. 纳米结构 VO_2 薄膜中光诱导转变的临界行为与尺寸效应. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 82, (2010). 35. Wegkamp, D. 等. 光激发单斜 VO_2 因光生载流子掺杂而发生瞬时带隙坍塌. Phys. Rev. Lett. 113, 216401 (2014). 36. Dyakov, S. A., Dai, J., Yan, M. & Qiu, M. 基于 VO_2辐射相双稳性的近场热存储器. J. Phys. Appl. Phys. 48, 305104 (2015). 37. Chandrashekhar, G. V., Barros, H. L. C. & Honig, J. M. VO_2 单晶的热容. Mater. Res. Bull. 8, 369–374 (1973). 38. Schliesser, J. M. & Woodfield, B. F. 针对态密度中存在带隙的振动模开发德拜热容模型. J. Phys. Condens. Matter 27, 285402 (2015). 39. Sandiumenge, F. 等. VO_2 斜纹结构中的金属性稀释二聚化. Adv. Mater. 33, 2004374 (2021). 40. Amuah, E. B., Johnson, A. S. & Wall, S. E. 一种用于量子材料宽带少周期超快光谱的消色差泵浦-探测装置. Rev. Sci. Instrum. 92, 103003 (2021). 41. Zalden, P. 等. 相变材料中的皮秒电场诱导阈值开关. Phys. Rev. Lett. 117, 067601 (2016). 42. Nie, Z. 等. 通过时间分辨谐波光谱追踪二氧化铌中的非热相变. Phys. Rev. Lett. 131, 243201 (2023). 43. Kirschner, M. S. 等. 全无机钙钛矿纳米晶中的光诱导可逆相变. Nat. Commun. 10, 504 (2019). 44. Hilton, D. J. 等. 二氧化钒中光诱导绝缘体-金属相变在 T_c 附近的光敏感性增强. Phys. Rev. Lett. 99, 226401 (2007). 45. Mondal, W. R. 等. 通过第一性原理模拟和拉曼光谱分析研究 V-V 二聚体对 VO_2 结构、电子、磁性和振动性质的作用. Phys. Rev. B 103, 214107 (2021). 46. Hase, M., Mizoguchi, K., Harima, H., Nakashima, S. & Sakai, K. 超短激光脉冲产生的铋中相干声子的动力学. Phys. Rev. B 58, 5448–5452 (1998). 47. Hill, H. M. 等. 电荷密度波态中的声子起源与晶格演化. Phys. Rev. B 99, 174110 (2019). 48. Revelli Beaumont, M. 等. 通过电子拉曼散射观测到 $TTF[Ni(dmit)_2]_2$中电荷密度波的振幅模. Phys. Rev. B 103, 035139 (2021). 49. Demsar, J., Biljaković, K. & Mihailovic, D. 通过飞秒光谱实时探测一维电荷密度波固体 K_3MoO_3 中的单粒子与集体激发. Phys. Rev. Lett. 83, 800–803 (1999). 50. Hase, M., Ishioka, K., Demsar, J., Ushida, K. & Kitajima, M. 过渡金属中相干光学声子与非平衡电子的超快动力学. Phys. Rev. B 71, 184301 (2005). 51. Vallée, F. III-V族半导体中相干纵光学声子弛豫的时间分辨研究. Phys. Rev. B 49, 2460–2468 (1994). 52. Monti, M. 等. $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$中轨道有序的超快表面熔化. Nat. Mater. 25, 58–64 (2026). 53. Yan, J. 等. 高重复频率太瓦阿秒硬X射线自由电子激光. Nat. Photonics 18, 1293–1298 (2024). 54. Henstridge, M., M. Först, Rowe, E., Fechner, M. & Cavalleri, A. 非局域非线性声子学. 《自然·物理》18, 457–461 (2022).

55. M. Först 等. 非线性声子学：一种超快晶格调控途径. 《自然·物理》 **7**, 854–856 (2011). 56. I. Keren 等. 腔调控超导性. 《自然》 **650**, 864–868 (2026).

方法

实验：

一套钛宝石锁模激光器与放大器系统（Coherent Astrella）可产生能量为7 mJ、脉宽低于100 fs、中心波长为800 nm的脉冲。通过泵浦一台可在近红外波段（1140–3000 nm）调谐的非共线光学参量放大器（TOPAS Prime，Light Conversion），可产生短至50 fs的脉冲。这些脉冲在一根长50 cm、内芯直径为250 μm、充有2.8 bar静态泵入氩气的空芯光纤中，经由自相位调制进一步压缩。第二台非共线光学参量放大器（TOPAS white，Light Conversion）可产生脉宽低于20 fs、可在可见光范围内调谐的泵浦脉冲。样品置于一台闭循环氦低温恒温器（DE204AF，Advanced Research Systems）中，其温度最低可达15 K、最高可达375 K，振动幅度低于10 nm。各项温度相关扫描均在数小时内完成，且早于低温恒温器内出现任何显著系统漂移或结冰之前；该低温恒温器的分压保持在10^{-6} mbar以下。

数据拟合：

阈值能量通量的提取

通过对反射率变化与通量之间的关系进行双线性函数拟合，提取通量阈值。所用的拟合函数为：

$$f(x) = K_1(x - x_0) + y_0 \text{ for } x < x_0 \text{ and } f(x) = K_2(x - x_0) + y_0 \text{ for } x \geq x_0$$

该分段线性函数在 x_0 处有一个断点，确保该点处连续f（x_0） $= y_0$。斜率 K_1 和 K_2 分别描述临界通量以下和以上反射率响应的线性变化。通量阈值定义为第二个线性函数与基线反射率的交点，即 $(1 - y_0 + K_2x_0)/K_2$。提取的通量阈值的不确定性（σ_{FT}）采用标准误差传播法进行评估，并考虑了双线性拟合协方差矩阵中拟合参数的方差和协方差，表达式如下：

$$\sigma_{FT} = FT\left[\frac{Var(x_0)}{x_0^2} + \frac{Var(y_0)}{y_0^2} + \frac{Var(K_2)}{K_2^2} - 2\frac{Cov(x_0, K_2) + Cov(y_0, K_2) - Cov(x_0, y_0)}{x_0, y_0, K_2}\right]^{0.5}$$

其中，FT 表示提取出的通量阈值，Var 和 Cov 分别表示相应拟合参数的方差和协方差。提取出的阈值及其对应误差随温度的变化关系见正文**图 2(c)** 。

相干声子动力学的时间分辨拟合

采用多分量拟合模型（正文中的方程 (1)）对高分辨率瞬态反射率时间轨迹进行分析，这些轨迹表现出相干声子振荡，如正文中的**图 2(a)**所示。该模型同时考虑了相干贡献和非相干贡献。拟合结果揭示了两个不同的非相干指数衰减分量：一个快速衰减分量，寿命约为 230 fs；另一个较慢的衰减分量，寿命约为 1600 fs。先前讨论的 10 THz 模式强度太弱，无法在所有数据集中可靠地拟合；因此，声子动力学拟合中仅考虑一个模式。结果表明，这一限制并未影响整体拟合质量，也未影响所获得的 6 THz 模式变化趋势。

非简谐衰减模型

非谐声子衰减机制的衰减率表示为[50]

$$t_{ph}^{-1} = t_{p0}^{-1}\left[1 + \frac{2}{\exp\left[\left(\hbar\Omega/2\right)/k_B T\right] - 1}\right] + C, \qquad (2)$$

其中，t_{p0}^{-1} 是描述有效非谐性的拟合参数，*C*表示声子-电子或声子-缺陷碰撞率，Ω=6 THz是声子频率。由此得到声子-声子散射率为$0.03\ ps^{-1}$ ，电子-声子/电子-缺陷散射率为$0.5\ ps^{-1}$，这表明声子衰减主要由电子-声子耦合主导，与近期其他关于 VO_2[29,30] 的研究结果一致。

数据可用性

本研究中展示的所有数据均包含在本文已发表的文章（及其补充信息文件）中。本文同时提供了源数据。

竞争性利益

作者声明不存在竞争性利益。

致谢

本工作由西班牙 AIE（项目 PID2022-137817NA-I00 和 EUR2022- 134052）以及马德里自治区（项目 TEC-2024/TEC-380 “Mag4TIC”）资助。由欧盟资助（欧洲研究委员会，KnotSeen，101163311）。所表达的观点和意见仅代表作者本人，不一定反映欧盟或欧洲研究委员会的观点。欧盟和资助机构均不对此承担责任。ASJ 感谢拉蒙-卡哈尔计划的支持（资助编号 RYC2021-032392-I），SB 感谢 FPI 博士前研究奖学金 PRE2022-103187。IMDEA 纳米科学研究所感谢“塞韦罗·奥乔亚”研发卓越中心计划的支持（MICIN，CEX2020-001039-S）。SEW 感谢诺和诺德基金会的支持（NNF23OC0084990——利用动态无序实现高效材料控制（HD-control））。EP 感谢法国国家科学研究中心和法国国家研究署（ANR）在资助项目 ANR-22-CPJ2-0053-01 下提供的支持。

作者贡献

SEW 构思了本研究，JS 生长了 VO_2 样品，ASJ 和 EP 开展了实验，ASJ 和 SB 分析了数据，所有作者均参与了结果解读和文章撰写。

补充信息

温度依赖泵浦-探测测量

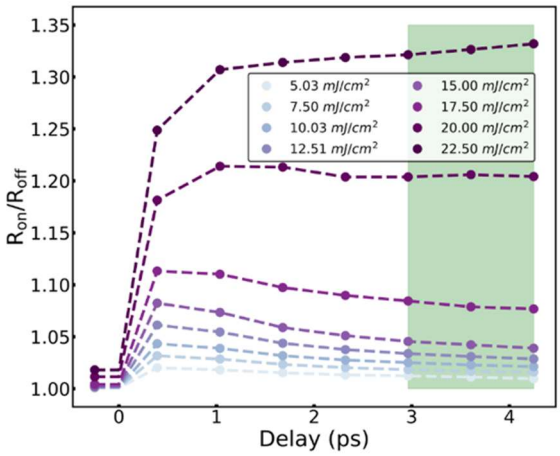


图 S1： 在不同温度范围内，使用 700 nm泵浦光和 1800 nm探测光测量了不同通量下的瞬态反射率。此处展示的是在 235 K 下进行的测量结果。为在数小时内获取完整数据，同时避免低温恒温器内出现明显的系统漂移或结冰，记录了仅含 8 个时间点的快速泵浦-探测测量数据。为使图示更清晰，图中仅显示了少数通量值。虚线仅作视觉引导。渐近区域内的平均瞬态反射率通过对 3–4 ps 时间区间（绿色阴影区域）取平均值计算得到。该平均值作为通量的函数绘于正文的**图 2(b)** 中。

通量阈值的热转变建模

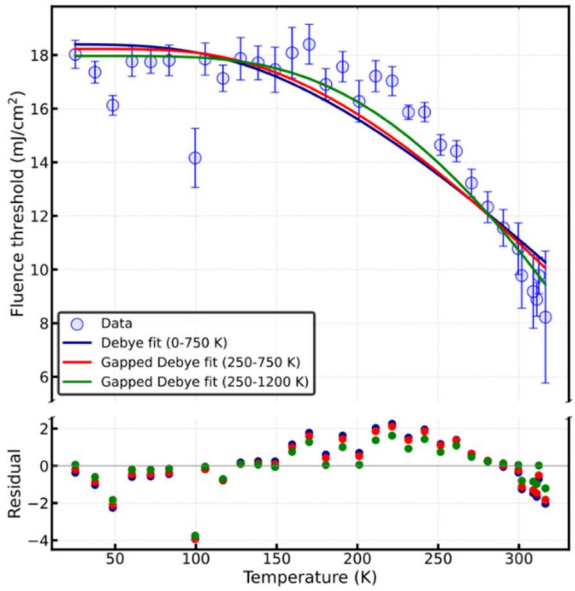


图 S2：通量阈值的温度依赖性（浅蓝色圆圈）、误差棒及模型拟合：德拜拟合（深蓝色）、带隙德拜拟合（红色），其下限和上限截止温度分别为 250 K 和 750 K；以及带隙德拜拟合（绿色），其下限为 250 K，上限截止温度扩展至 1200 K。各拟合对应的残差以与相应拟合相同的颜色显示在下方。

温度依赖的通量阈值采用与正文中说明相同的表达式 $F_c = L - U(T)$ 进行拟合。这里考虑了三种情况：（1）德拜温度为 T_D =750 K 的完整德拜模型；（2）低截止温度为 250 K、高截止温度为 750 K 的有隙德拜模型；（3）正文中讨论的低截止温度为 250 K、高截止温度为 1200K 的有隙德拜模型。选择 750K 是为了与此前对 VO2[36,37], 热容进行的热学测量结果一致，不过传统热学测量主要探测与超快相变无关的声学声子支。 只有第三种模型允许更高能量的光学声子参与。

图 S2 展示了三种模型与正文中温度依赖的通量阈值数据的比较结果。从结果来看，显然，无论是考虑德拜温度（750 K）以下所有声子态占据情况的完整德拜拟合，还是将上限固定为 750 K 的带隙德拜拟合，都无法准确再现实验通量阈值行为。这一差异表明，仅考虑分布在低频和中频晶格振动模中的能量，不足以捕捉所观察到的动力学过程。特别是，这些模型无法描述实验数据，说明激发高频光学声子模对于有效驱动 VO2 中的结构相变至关重要。采用相同的 250 K 下限、但将上限扩展至 1200 K 的带隙德拜拟合，能够更准确地捕捉实验行为。这一发现表明，光诱导相变尤其依赖于高能晶格振动的激发。

额外的单模拟合

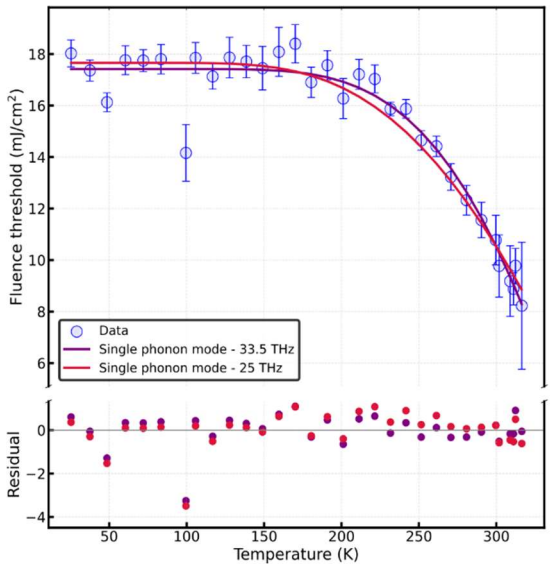
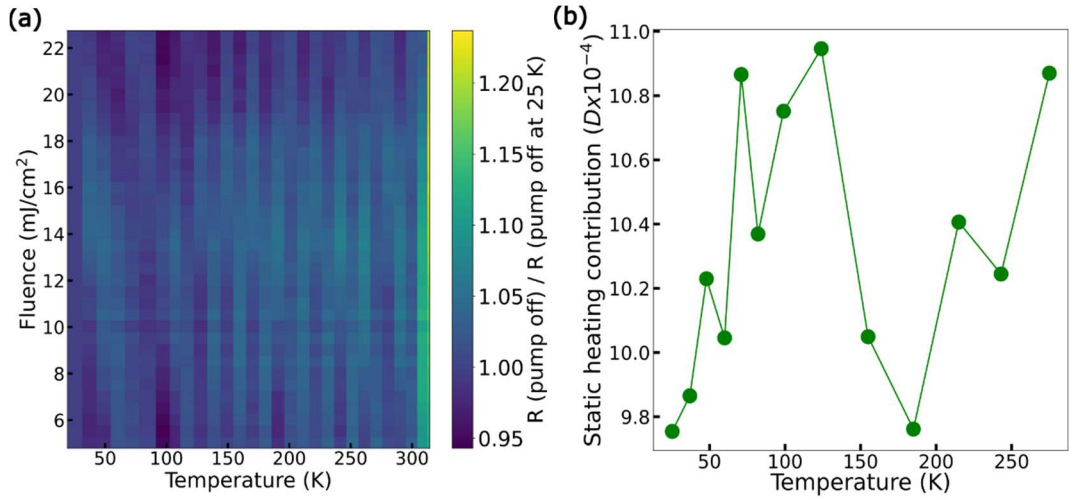


图 S3：通量阈值的温度依赖性（浅蓝色圆圈）及其误差棒和模型拟合：采用33.5太赫兹模式的爱因斯坦模型（紫色）和25太赫兹（红色）。各拟合对应的残差以与各自拟合相同的颜色显示在下方。

允许爱因斯坦模型中的模频率自由变化后，最佳拟合值为 33.5 太赫兹，如图 S3 所示。这个频率并不符合物理实际，因为已知二氧化钒的截止频率约为 25 太赫兹。将频率限制为这一数值后，拟合结果再次与实验数据吻合良好，亦如图 S3 所示。

负时间延迟反射率和静态加热的温度依赖性

为确保二氧化钒2样品在整个温度范围内的光学响应保持恒定，并确认所观察到的临界通量变化不受光吸收或反射率随温度变化的影响，我们分析了负时间延迟反射率的温度依赖性。该区域可作为灵敏探针，用于检测可能改变基线反射率的静态加热或累积加热效应。结果图如图S4a所示，展示了不同温度和通量下负时间延迟处的比值 $R(pump\ off)\ \ R(pump\ off\ at\ 25\ K)$。在整个研究范围内，均未观察到系统性趋势或异常，表明二氧化钒2的光学常数在转变温度以下基本保持不变。此外，图S4b还绘出了用于拟合时间相干动力学的拟合方程（正文中的方程（1））中的参数 D 所表示的静态加热贡献。D 随温度变化极小，这进一步印证了负时间延迟分析所得出的结论。



图S4：(a) 负时间延迟下的比值 $R(pump\ off)/R\ \ pump\ off\ at\ 25\ K$ () 二维图，其以温度和通量为函数绘制。测量范围内不存在系统性变化，表明 VO2 的静态反射率在相变以下保持不变。(b) 静态加热贡献 D 的温度依赖性，该贡献通过使用正文中所述模型拟合瞬态反射率动力学获得。