

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007 ～ 2009

課題番号：19540340

研究課題名（和文） 電荷秩序の光励起による破壊のダイナミクス

研究課題名（英文） Dynamics of charge order destruction induced by photoexcitation

研究代表者

高橋 聡 ( Takahashi Akira )

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：80212009

研究成果の概要（和文）：電荷秩序絶縁体から金属への光誘起相転移が観測されている有機伝導体(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xでの電荷秩序状態における光励起状態の物理的性質を理論的に調べた。光吸収スペクトルの低エネルギー領域は電荷秩序を保持した電荷秩序絶縁体への励起によるものであり、高エネルギー領域は金属状態への励起によるものであることがわかった。このことから、光励起により金属ドメインが直接励起される可能性があることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：We theoretically investigate the physical properties of the photoexcited states in the charge-ordered state in (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X, where the photoinduced phase transition from the charge-ordered insulator to a metal is observed. The major peaks in the lower energy region of the light absorption spectrum are due to the excitation to the charge-ordered insulating states, and broad structures in the higher energy region are due to the excitation to the metallic states. The present results show the possibility that the metallic domains are directly photogenerated in the early stage of the photoinduced phase transition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	400,000	120,000	520,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光誘起相転移，電荷秩序，光励起，ダイナミクス，低次元強相関電子系，協力現象

## 1. 研究開始当初の背景

電荷秩序は、クーロン反発力の結果、電子もしくはホールがお互いに可能な限り離れ

た位置に配置し局在することにより発生し、この結果、系は絶縁体となる。この電荷秩序状態は、モット絶縁体について見出された、電子間クーロン相互作用に由来する絶縁体

であり、強相関電子系とよばれる物質群に特徴的な状態である。電荷秩序状態は、2次元有機導体(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xなどにおいて観測されており、巨大な磁気抵抗や電荷揺らぎによる超伝導などの興味深い現象が、電荷秩序相およびこの相の近傍で観測されている。(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xにおいては、三角格子の幾何学的形状から、電荷秩序状態の電荷配置に関してフラストレーションが発生する。この幾何学的フラストレーションは、量子揺らぎを著しく増大させるため、強相関電子系の重要なテーマのひとつとなっている。例えば、幾何学的フラストレーションにより反強磁性磁気秩序が量子融解し、スピン液体とよばれる新奇な状態が発生することが知られている。さらに、3つの可能な電荷秩序パターンが、極めて近接したエネルギーを持つことが予想され、これも量子揺らぎを増大させる要因となる。(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xにおける電荷秩序状態は極めて大きな電荷自由度の量子揺らぎをもつと言え、これが前述の興味深い物理現象の起源となっている可能性がある。

2次元有機導体(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xおよび、1次元電荷移動錯体(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の電荷秩序状態において、光励起により電荷秩序が破壊され金属的領域が巨視的に形成される光誘起相転移現象が観測されている。この光誘起相転移においては、1つの励起光子によって100個以上の分子にわたって電荷秩序が破壊されることがわかっている。このような劇的な変化には、励起された電子がまわりの電子に影響を与える協力現象が不可欠である。さらに、破壊は極めて高速に起きること、コヒーレントフォノンの発生、光誘起相の緩和時間が励起光強度や温度に強く依存し、臨界的振る舞いを示すことなど、興味深い現象が見出されている。これらの現象の起源はまだわかっていない。

## 2. 研究の目的

低次元強相関電子系に特有の電荷秩序状態などの電子相関に由来する絶縁相における光誘起相転移現象、特にその初期過程のダイナミクスを理論的に解析することにより、新しい視点から低次元強相関電子系の物理を研究することを試みる。微弱な光励起によって直接的に引き起こされるのは、電子ひとつが隣のサイトに遷移することであると考えられる。この「種」がどのように成長するかを分析し、なぜこの小さな「種」が巨大に成長することができるのか(電子にどのような電荷秩序の破壊もしくは光誘起相転移をもたらす駆動力が働いているのか、成長をもたらす巨大な協力効果とは何なのか)を明らかにする。転移の駆動力については、この

系に特有の強い電子相関効果や、電荷秩序状態を不安定化させる三角格子特有の幾何学的フラストレーションおよびこれがもたらす巨大な電荷自由度の量子揺らぎが重要な役割をはたしているはずである。特に、これらの点に関しては詳細に研究を進める。このような研究を進めることによって、この系の本質とも言える、巨大な電子相関効果、巨大な電荷自由度の量子揺らぎに関して、新しい視点からの情報が得られると考えられる。また、電荷のダイナミクスだけではなく、スピンのそれを解析し、電荷秩序状態の破壊過程におけるスピン自由度の果たす役割、さらにはここで得られた知見から電荷秩序状態におけるスピン自由度の果たす役割、を明らかにする。ここで得られた知見から、光誘起相転移における、巨大な協力効果の起源を明らかにすることを試み、さらに、転移の駆動力を分析することにより、電荷秩序の破壊がなぜ超高速なのかを解明する。超高速の電荷秩序破壊の過程においては電子の運動のみを考察すればよいと思われるが、より長い時間スケールの現象を考察するには、格子の変位を取り入れる必要が出てくる。格子の運動を電子の時間依存シュレディンガー方程式と連立させて解き、電荷秩序状態の破壊、さらには破壊された状態が再び電荷秩序状態に緩和していく過程において、格子がどのような運動をするのか、それが電子状態にどのような影響を与えるのか、を明らかにする。

## 3. 研究の方法

2次元有機導体(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xの基本モデルとして広く認められている、異方的な2次元三角格子上のtight-bindingハミルトニアンにクーロン相互作用項を加えたモデルを用いる。同じ分子(サイト)上に存在する電子の間のクーロン相互作用のみを取り入れたハバードモデルは、強相関電子系の基本モデルとして広く認められているが、電荷秩序を記述するには、異なるサイト間のクーロン相互作用を取り入れることが必須である。そこで、これに加えた拡張ハバードモデルもしくはPPPモデルを用いる。光は古典的に扱う。

本研究においては、低次元強相関電子系において、基底状態よりもはるかに電子相関効果が重要な光励起状態のダイナミクスを扱う。さらに、基底状態から1電子のみが遷移した光励起状態が、協力現象の結果、基底状態とはまったく異なる状態に転移していく過程を考察する。そのために、大きな電子相関効果を取り入れ、まったく異なる状態を同じ枠組みで記述し、かつそのダイナミクスを考察しなければならない。このような状況に適用可能な近似法は存在しないので、以

下に述べる数値的厳密解に基づく手法を用いる。拡張ハバードモデルの基底状態を数値的に厳密に求める。この基底状態に、電荷秩序の破壊もしくは光誘起相転移を起こすための励起光パルスを照射する。励起光に関しては振幅が小さいことを仮定せず、強励起の場合も記述可能な計算手法を用いる。この光励起状態の時間発展を時間依存シュレディンガー方程式を数値的に厳密に解き、求める。この時間発展解から、時間とともに移り変わる、電流、荷電キャリア数、スピンや電荷相関関数、ボンドオーダーなどの物理量を求める。電流と荷電キャリア数は電気伝導現象に密接にかかわる物理量であり、金属的性質の分析に役立つ。スピンや電荷相関関数、ボンドオーダーは光励起された状態の、スピンおよび電荷秩序、ボンドの強さ、に関する情報を与える。これらの物理量のダイナミクスは、実験的に検証することが（特に高速の場合は）難しい。実験において電荷秩序の破壊を観測するために用いられている、パンプ・プローブスペクトルを厳密に計算し、実験との比較を行う。

#### 4. 研究成果

(1) 1次元モット絶縁体を光パルスで励起した場合の光誘起金属転移のダイナミクスを研究し、以下の新しい知見が得られた。光励起密度がある一定の値よりも小さい場合には、光励起状態においてスピンと電荷の分離がほぼ厳密に成立し、その結果、特定のスピン波動関数をもつ極少数のエネルギー固有状態のみが光励起可能となる。これらの光物性を支配するエネルギー固有状態は、スピンと電荷の自由度の分離の結果、基底状態に特有の短距離反強磁性磁気秩序、モットギャップをもち、光誘起相転移が起きないことがわかった。図1からわかるように、光励起密度がある一定の値を超えた場合には、光励起状態においてスピンと電荷の結合がおき、その結果、モットギャップが破壊され光励起状態は金属的となり、光誘起相転移がおき、実験結果をうまく説明できることがわかった。この光誘起金属状態においては、弱励起状態にはみられなかったスピン緩和が起きることもわかった。

2次元モット絶縁体でも同様の研究を行った。1次元モット絶縁体の特徴である弱励起と強励起の間での光励起状態のクロスオーバーは見られず、弱励起の場合でも、強励起の場合でも、モットギャップ内にブロードな成分が現われ、パンプ光強度が大きくなっても、このギャップ内成分はほとんど成長しないことがわかった。

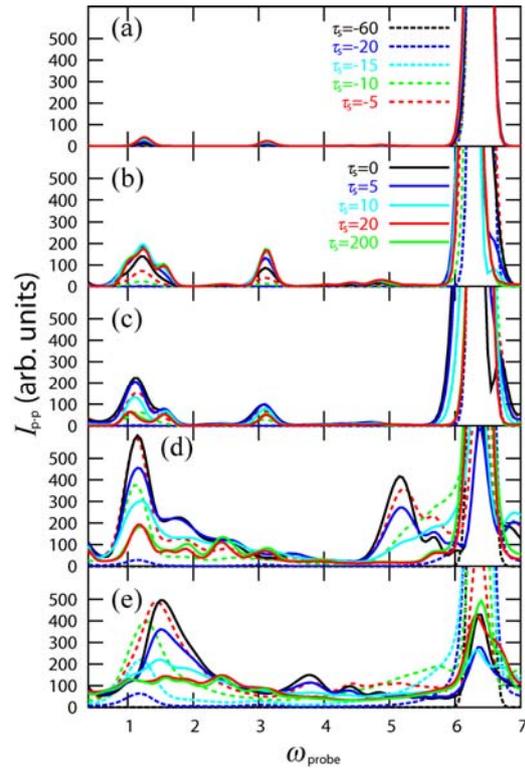


図1 1次元モット絶縁体におけるパンプ・プローブ信号。パンプ光強度 $A$ は (a)  $A=0.01$ 、(b)  $A=0.05$ 、(c)  $A=0.1$ 、(d)  $A=0.5$ 、(e)  $A=1$ 、 $\tau_s$ はパンプ間隔、 $\omega_{\text{probe}}=6.2$ がモットギャップである。

(2) フォノンの効果などによって誘起される可能性がある遷移積分の乱れは、スピン間結合係数の乱れを引き起こし、これを通じてスピンと電荷が結合し、スピン緩和が発生し、1次元モット絶縁体における光励起状態の高速緩和がスピン緩和によって説明できる可能性がある。そこで、遷移積分とサイトエネルギーに乱れをいれた、1次元PPPモデルにおいて、光パルスで励起した場合の光励起状態の時間発展を厳密に計算し、スピン間相互作用エネルギー、同一サイト上クーロン相互作用エネルギーなどの時間発展を厳密に計算した。弱励起の場合には、遷移積分に乱れを入れることにより、スピン間相互作用エネルギーに振動が発生し、スピンと電荷の結合が誘起されるが、スピン緩和速度は小さく、オージェ緩和が支配的であることがわかった。スピンと電荷の結合に対する、サイトエネルギーにおける乱れの効果は、遷移積分におけるそれよりもはるかに小さいことがわかった。強励起の場合には、乱れが無い場合にも、スピン間相互作用エネルギーは単調に増加しており、スピン緩和が発生していることがわかった。サイトエネルギーおよび

遷移積分における乱れは緩和を早めるが、その効果にはほとんど差が無いことがわかった。

遷移積分に電子-格子相互作用を入れたモデルで同様の研究をおこなった。弱励起の場合は以下の結果が得られた。電子格子相互作用が強い場合は、光励起によるエネルギーが格子自由度に効率よく移動し、格子の大振幅集団振動が誘起される。電子格子相互作用が減少するに伴い振幅が小さくなり、電子格子相互作用が弱い場合においては、光励起によるエネルギーの格子自由度への移動は極めて小さく、格子は初期乱れに由来するランダムな運動を続けることがわかった。強励起の場合においても、弱励起時と同様に、電子格子相互作用が強い場合には、大振幅な格子の集団振動が誘起され、弱い場合には光励起エネルギーの格子自由度への移動は極めて小さい。しかし、この場合には、電子自由度に基づく緩和が支配的であり、格子運動の緩和に対する効果は小さいことがわかった。

(3) 光励起後のダイナミクスを理解するためには、光励起状態の性質を解明することが重要となる。1次元鎖および2次元正方格子における強相関 half-filled 系での代表的電荷秩序状態のひとつである電荷密度波 (CDW) 状態とスピン密度波 (SDW) 状態との量子相境界をまたいで、光励起状態の性質がどのように変化するかを調べた。1次元系においては、相境界付近の SDW (CDW) 基底領域において、図2に示したような、ホロン・ダブ

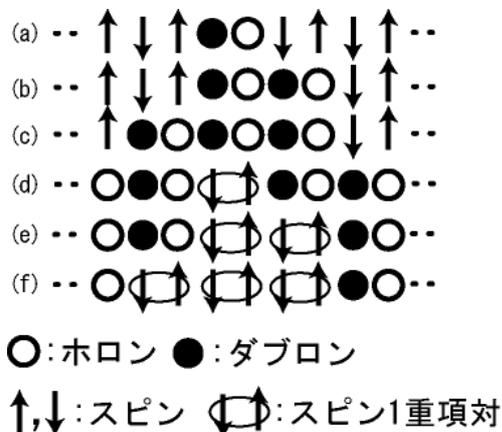


図2 SDW 状態中の (a) 結合したホロン-ダブロン対、(b) 2 ホロン-ダブロン対による string 状態、(c) 3 ホロン-ダブロン対による string 状態、CDW 状態中の (d) 結合したスピン 1 重項、(e) 2 スピン 1 重項による string 状態、(f) 3 スピン 1 重項による string 状態。

ロン対 (スピン 1 重項対) スtring 状態が量子揺らぎとして重要な役割を果たし、これらの String 状態が量子的に重なり合った CDW (スピン 1 重項対) ドロプレット状態が光吸収スペクトルを支配することがわかった。これらのドロプレット状態は、相境界をまたいで CDW 領域と中性領域の割合が連続的に変化し、光励起状態には相転移が起きないことがわかった。2次元系においては、相境界付近でも、CDW もしくはスピン 1 重項対クラスター状態は、クラスターの界面エネルギーのため揺らぎとして重要な役割を果たさず、光吸収スペクトルを支配する光励起状態は相境界で不連続に変化することがわかった。

(4) 2次元有機導体  $\alpha$  型および  $\theta$  型 (BEDT-TTF) $_2$ X における電荷秩序状態における光吸収スペクトルは、低エネルギー領域においては巨大なピークからなっており。高エネルギー領域においては、ブロードな構造をもつことがわかった。低エネルギー領域での巨大なピークは電荷秩序をもつ絶縁状態への励起によるのに対して、高エネルギー領域でのブロードな構造は、電荷秩序をもたない金属状態への励起であること (図3参照)、この金属状態は高温相の金属状態よりも低エ

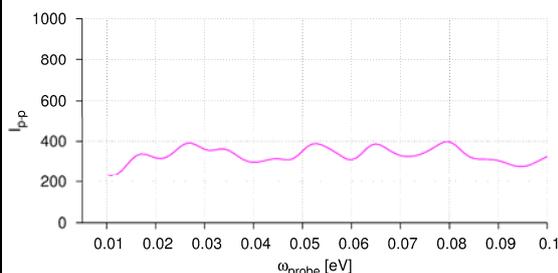


図3  $\alpha$  型 (BEDT-TTF) $_2$ X におけるパンプ・プローブ信号。パンプ光の中心周波数  $\omega_{\text{pump}}=0.89$  eV としており、これは高エネルギー領域に属する。

ネルギー側に遷移モーメントが集中したより良い金属状態であることがわかった。このため、低エネルギー領域での巨大なピークを励起した場合と、高エネルギー領域に対応するフォトンで励起した場合では、光励起後のダイナミクスが異なることがわかった。最初に低エネルギー領域に対応するフォトンでの励起による結果について述べる。弱励起時には、最初に基底状態と励起状態の非対角成分に由来する電荷の振動が発生し、少数のエネルギー固有状態がこの領域での遷移モーメントを独占しているために、この振動は減衰しない。その後、励起状態の重みが増すにつれて電荷分布がわずかに均一になっていくが、電荷秩序は破壊されない。強励起時には、多光子励起状態の寄与が支配的にな

るにつれて、電荷分布はほぼ均一になり電荷秩序が破壊されることがわかった。次に高エネルギー領域に対応するフォトンでの励起による結果について述べる。この場合には弱励起時と強励起時のダイナミクスに顕著な違いはみられなかった。電荷の振動が位相緩和によって減衰し、膨大な数のエネルギー固有値が光励起状態に寄与していることがわかった。さらに、金属的な状態が光励起により直接的に励起されることがわかった。このことから、 $\alpha$ 型電荷秩序状態における光誘起相転移の初期過程は、従来考えられていたものとは異なる可能性があることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. Gomi, T. Imai, A. Takahashi, and M. Aihara, Purely electronic THz polarization in dimer Mott insulators, *Physical Review B* に掲載決定, 査読有
- ② T. Fukui, T. Konishi, A. Takahashi, and M. Aihara, Absence of Transition in Photoexcited States across the One-Dimensional CDW-SDW Phase Boundary, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 44713-1-10 (2009), 査読有
- ③ M. Segawa, A. Takahashi, and M. Aihara, Disorder effects on relaxation of photoinduced metallic phase in one-dimensional Mott insulators, *Journal of Physics* 148, 012062-1-3 (2009), 査読有
- ④ A. Takahashi, Dynamics of photoinduced insulator-metal transition in one-dimensional Mott insulators, *Journal of Physics* 148, 012055-1-4 (2009), 査読有
- ⑤ M. Segawa, A. Takahashi, and M. Aihara, Effect of disorder on the relaxation of photoexcited states in one-dimensional Mott insulators, *Physica Status Solidi (c)* 6, 256-259 (2009), 査読有
- ⑥ A. Takahashi, H. Itoh, and M. Aihara, Photoinduced insulator-metal transition in one dimensional Mott insulators, *Phys. Rev. B* 77, 205105-1-8 (2008), 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① 辰巳季央, 今井堯之, 五味広喜, 高橋聡, 相原正樹,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xにおける光励起状態, 日本物理学会, 2010年3月23日, 岡

山大学

- ② 五味広喜, 高橋聡, J. D. Lee, 相原正樹,  $\alpha$ 型電荷秩序絶縁体および $\kappa$ 型ダイマーモット絶縁体の光励起状態のダイナミクス, 日本物理学会, 2010年3月23日, 岡山大学
- ③ 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 1次元モット絶縁体における光励起状態の緩和に対する格子の運動の効果IV, 日本物理学会, 2010年3月23日, 岡山大学
- ④ 今井堯之, 五味広喜, 高橋聡, 相原正樹,  $\kappa$ 型ET塩におけるTHz光誘起ダイマー内分極振動, 日本物理学会, 2010年3月20日, 岡山大学
- ⑤ 高橋聡,  $\alpha$ 型および $\kappa$ 型ET塩における光励起状態, 相関電子系における光誘起現象, 2009年12月11日, 京都大学基礎物理学研究所
- ⑥ 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 1次元モット絶縁体における光励起状態の緩和に対する格子の運動の効果 III, 日本物理学会, 2009年9月27日, 熊本大学
- ⑦ 辰巳季央, 五味広喜, 高橋聡, 相原正樹,  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xにおける光励起状態の格子歪み依存性, 日本物理学会, 2009年9月27日, 熊本大学
- ⑧ 今井堯之, 高橋聡, 相原正樹,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xにおける光励起状態, 日本物理学会, 2009年9月27日, 熊本大学
- ⑨ 五味広喜, 高橋聡, J. D. Lee, 相原正樹,  $\theta$ d型および $\alpha$ 型電荷秩序状態における光励起ダイナミクス, 日本物理学会, 2009年9月27日, 熊本大学
- ⑩ 高橋聡, 相原正樹, 2次元モット絶縁体における光誘起金属転移II, 日本物理学会, 2009年9月27日, 熊本大学
- ⑪ 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 1次元モット絶縁体における光励起状態の緩和に対する格子の運動の効果II, 日本物理学会第64回年次大会, 立教大学, 2009年3月28日
- ⑫ 高橋聡, 相原正樹, 2次元モット絶縁体における光誘起金属転移, 日本物理学会第64回年次大会, 立教大学, 2009年3月28日
- ⑬ 五味広喜, 高橋聡, Lee Jae Dong, 相原正樹,  $\theta$ dおよび $\alpha$ 型電荷秩序状態における光励起状態, 日本物理学会第64回年次大会, 立教大学, 2009年3月28日
- ⑭ M. Segawa, A. Takahashi, and M. Aihara, Disorder effects on relaxation of photoinduced metallic phase in one-dimensional Mott insulators, 3rd International Conference on PHOTO-INDUCED PHASE TRANSITION and COOPERATIVE PHENOMENA, 2008年11月13日, Osaka, Japan
- ⑮ A. Takahashi, Dynamics of photoinduced insulator-metal transition in one-dimensional Mott insulators, 3rd International Conference on PHOTO-INDUCED

PHASE TRANSITION and COOPERATIVE PHENOMENA, 2008年11月11日, Osaka, Japan

⑯ 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 1次元モット絶縁体における光励起状態の緩和に対する格子の運動の効果, 日本物理学会, 2008年9月22日, 岩手大学

⑰ M. Segawa, A. Takahashi, and M. Aihara, Effect of disorder on the relaxation of photoexcited states in one-dimensional Mott insulators, The 8th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, 2008年6月26日, 京都大学

⑱ 五味広喜, 高橋聡, J.D. Lee, 相原正樹, 擬二次元有機導体の電荷秩序状態における光励起状態の性質, 日本物理学会, 2008年3月26日, 近畿大学本部キャンパス

⑲ 辰巳季央, 高橋聡, 相原正樹, 擬二次元有機導体における電荷秩序状態と金属状態のクロスオーバー, 日本物理学会, 2007年9月23日, 北海道大学札幌キャンパス

⑳ 五味広喜, 高橋聡, J.D. Lee, 相原正樹, 擬二次元有機導体における電荷秩序状態の光学伝導度, 日本物理学会, 2007年9月22日, 北海道大学札幌キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 聡 (Takahashi Akira)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号 : 80212009

### (2) 研究分担者

相原 正樹 (Aihara Masaki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号 : 70091163

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :