

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2010

課題番号：19540381

研究課題名(和文) 分子性低次元導体の光誘起相転移動力学の理論

研究課題名(英文) Theory for Photoinduced Phase Transition Dynamics in Molecular Low-Dimensional Conductors

研究代表者

米満 賢治 (YONEMITSU KENJI)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・准教授

研究者番号：60270823

研究成果の概要(和文)：物質に光を照射して伝導性、誘電性、磁性を超高速に変える仕組みを理論的に明らかにした。絶縁体の中で凍結した電子に光をあてて融解し動きやすくなる変化を記述し、最新の実験を説明した。電子間の相互作用が強すぎて、今まで見えなかった分子振動や格子振動の役割を指摘した。さらに、絶縁体に十分大きな電圧を加えて電気が流れだすときの電子状態の変化と輸送特性を自己無撞着に計算する方法を提案した。絶縁機構によって異なる整流特性や、サイズによって異なる絶縁破壊機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Mechanisms for photoinduced and ultrafast modulation of transport, dielectric, and magnetic properties of molecule-based materials are theoretically clarified. We describe how frozen electrons in insulators are melted by photoirradiation and become itinerant. The obtained results explain experimentally observed behaviors from the early stage to picoseconds timescales. Roles of couplings to lattice phonons and to molecular vibrations are clarified in strongly correlated electron systems. In addition, we propose a method for nonequilibrium steady states by which electronic orders and nonlinear transport properties are self-consistently described. The rectification behavior depends on the mechanism by which the material becomes an insulator. The mechanism responsible for the dielectric breakdown depends on the system size.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：分子性固体、有機導体、光誘起相転移、電荷秩序、絶縁体金属転移

1. 研究開始当初の背景

(1) 物質の電子相を制御し、新たな相を発現するために、非平衡環境を意図的に作ることで電子物性の変化を見ることは重要である。光誘起相転移では分子数に比べ少数の光子を物質に照射することで巨視的に電子相を変換し、光スイッチ・メモリなどの動的機能

を可能にする。これに伴うダイナミクスが、近年発展した時間分解分光により格子振動周期より短い分解能で観測することが可能になった。

(2) 分子性物質の電子格子ダイナミクスを、物質に即したモデルで直接調べてきた。結晶構造の対称性や電子格子の結合形態、さらに

分子振動や格子振動のタイミングや量子性が重要であること予想されたが、その詳細はわかっていなかった。

2. 研究の目的

- (1) 電荷ギャップ以上のエネルギーの励起光で直接動くのは電子で、速い時間スケールの電荷移動や遅い格子変位及び相間ドメイン壁運動を誘起する。その過程における振動のコヒーレンスの起源と役割を明らかにする。
- (2) 基底状態が同様な電荷秩序を持っていても、わずかな結晶構造の違いが全く異なる光誘起ダイナミクスをもたらす場合、その起源を物質に則した微視的モデルにより解明する。

3. 研究の方法

(1) 光誘起相転移ダイナミクス

それぞれの物質に対応する格子上の拡張ハバードモデルに格子振動や分子振動との結合を適宜加えたものを対象とする。数値的に厳密な波動関数に対応する時間依存シュレディンガー方程式を解いて、時間発展を求める。

(2) 非平衡定常状態の輸送特性

物質に対応するモデルに金属電極を接合させ、界面付近のポテンシャル変調を記述するために長距離クーロン相互作用を平均場近似で取り入れる。電極の効果は自己エネルギーを含めて、非平衡グリーン関数を求め、電子状態と輸送特性を自己無撞着に得る。

4. 研究成果

(1) 電荷秩序の光誘起融解の初期過程における電荷移動と分子振動の量子干渉 (図1)

2次元 1/4 フィリングの有機導体で電荷秩序を低温で有し、光誘起融解ダイナミクスがよく調べられている α -(BEDT-TTF)₂I₃の初期過程を考える。電荷秩序を安定化するのに最も重要なのはクーロン相互作用である。光照射直後に、相関をもつ多電子の運動と分子変形に対応する分子振動が見えた。これは分子間の電子移動と分子振動の励起が同程度のエネルギーで起こるため、これらが量子的に干渉しファノ反共鳴を起こす。光照射は分子間の電子移動を駆動し、分子振動を励起する。

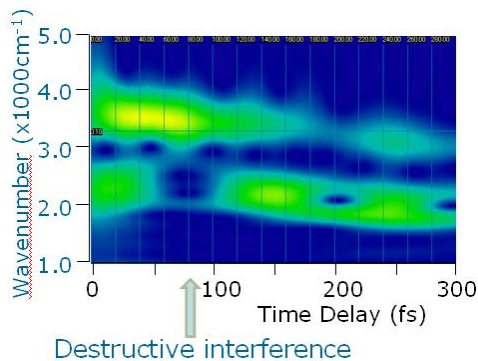


図1 光照射後の電荷不均化のウェーブレット解析

これらの位相が逆になって弱め合った後に分子振動に相当する周期で電子が分子間で揺さぶられる。最終的に金属への相転移が起きる。光照射前の電荷秩序を主に安定化しているのはクーロン相互作用だが、分子振動との結合もかなり安定化に寄与していた。

(2) 1次元絶縁体のサイズに依存して変化する絶縁破壊機構と伝導特性

絶縁破壊による非線形伝導機構として、ランダウ・ツェナー機構と、一方の金属電極から物質の準位を通して他方の金属電極に電子が移動するものがある。これらはしばしば混同されているが本来は違う現象である。系が小さいときは左右電極の化学ポテンシャルが伝導帯と価電子帯に位置して電子が流れ始めるのに対し、系が大きいときはランダウ・ツェナーの絶縁破壊が起きる。前者では閾値電圧を持つが、後者では閾値電場を持つ。後者は電場下で電子正孔対が相関長だけ離れるときのエネルギー利得がギャップを超えるときに電子が流れる。この移り変わりは連続的で、それを再現するにはポテンシャル変調と電極付近の電子状態変調を考慮する必要がある。

(3) 電荷秩序絶縁体の分子変位と光誘起電荷ダイナミクス (図2)

2次元 1/4 フィリングの有機導体で互いにとても似た水平型電荷秩序をもつ θ 型および α 型の(BEDT-TTF)₂Xでは光誘起ダイナミクスが大きく異なることが実験で観測された。

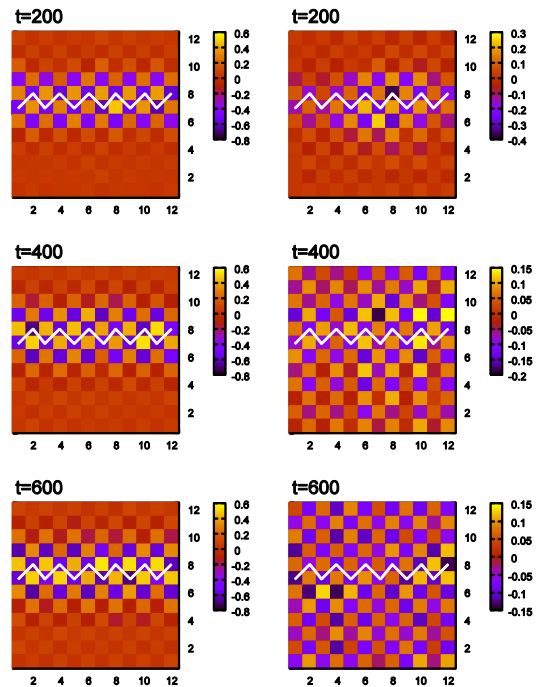


図2 中央を局所的に光励起したあとの電荷秩序の弱まり方の時間変化。上から下へ時間は進行する。 θ 型塩 (左) と α 型塩 (右) を比較。ドメインは θ 型塩では主にストライプに沿って広がり、 α 型塩では全方向に広がる。

金属化しにくい θ 型塩は、高温金属相が持つ高対称な結晶構造のままなら、異なる秩序がせめぎ合うフラストレートした状態に近い。低温でストライプに沿って一様に分子面が回転し、安定化エネルギーは高く、融けたドメインが全体に広がりにくい。金属化しやすい α 型塩は、高温金属相ですでに電荷不均化が起きるが、低対称な結晶構造がもつ運動エネルギーに由来する。電荷不均化は局所的な現象なので、融けたドメインは全体に広がる。

(4) 量子常誘電-強誘電相転移の臨界点近傍のコヒーレント・ダイナミクス (図3)

交互積層型電荷移動錯体DMTTF-QBr_nCl_{4-n}では常誘電中性相-反強誘電イオン性相の転移温度が $n=2$ で絶対零度付近となり、中性相では量子常誘電相に特有な誘電率の温度変化を示す。この量子相転移付近の中性相で光照射すると、電荷移動量に敏感な反射率成分が大振幅でコヒーレント振動することが報告された。サイトあたり3状態をとるBlume-Emery-Griffiths模型に量子トンネル項を加えて計算した。量子臨界点近傍で振動の振幅が増大するが、ダイナミクスに顕著な非線型性は現れず、実験事実と矛盾しない。

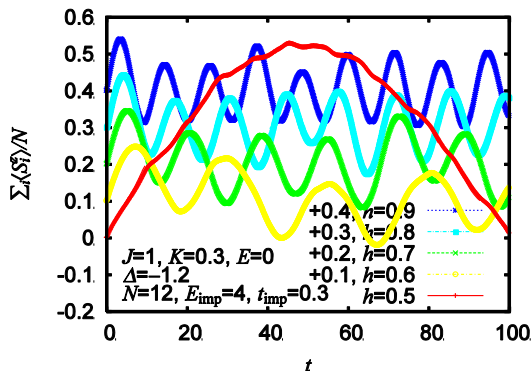


図3 誘電分極の光誘起時間変化

(5) 金属モット絶縁体界面を通す集団的電荷輸送の非平衡グリーン関数による解析

一般に異種物質は異なる仕事関数をもつため、金属絶縁体界面にはショットキー障壁ができる。電位差の向きによって障壁の高さが変わるために、電流の大きさも変わり、通常の金属バンド絶縁体界面では整流作用が現れる。しかし金属モット絶縁体界面では電子相関のために整流作用が抑制される。これを時間発展計算および非平衡グリーン関数法で再現した。さらに、現実の有機結晶の上に作成したデバイスでの実験で、整流作用が抑制されることを示してきた。非平衡グリーン関数法で明らかになったことは、モット絶縁体に流入する電子と正孔はクーロン斥力を嫌って絶縁体内に非局在化し、電子が集団的に動くことである。

(6) 有機塩(EDO-TTF)₂PF₆の光誘起電荷秩序とコヒーレンスのプローブ依存 (図4, 5)

擬1次元1/4フィリングの標的有機塩は、(0110)型電荷秩序をもつ絶縁相で光照射すると伝導度が桁違いに上がるため、光誘起絶縁体金属転移と最初はみなされた。しかし光誘起伝導度スペクトルの形状は高温金属相のそれと大きく異なって謎であった。長距離クーロン相互作用と対イオンによる電子格子相互作用を考慮して、実験を再現した。(1010)型の新たな電荷秩序とキャリアーが光照射により生成されていた。スペクトルは高エネルギーではコヒーレントに、低エネルギーではインコヒーレントに振動する。前者は局所的電荷移動、後者は非局在化した電子の運動を見ていることによる。

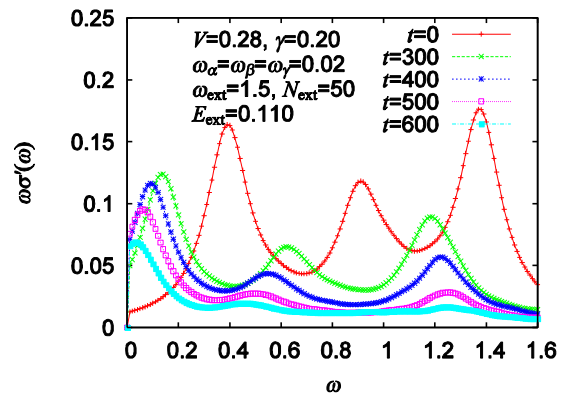


図4 (0110)⇒(1010)相転移前のスペクトル

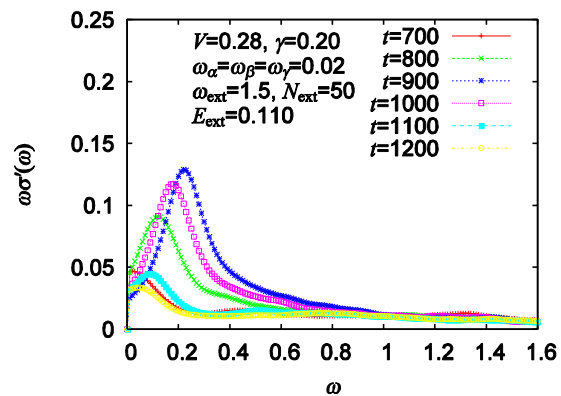


図5 (0110)⇒(1010)相転移後のスペクトル

(7) スピン・パイエルス絶縁体の光誘起ポラロン状態とスピン電荷結合励起

1次元スピン・パイエルス絶縁体のK-TCNQは、光照射により二量化が弱まる様子が理論的によく説明される。しかし、光照射直後に現れるギャップ内状態の起源が謎であった。そこで異なる電子格子相互作用を考慮し、伝導度スペクトルを計算した。ギャップ内状態のエネルギーを再現するにはパイエルス型

の格子歪みが必要なことをつきとめた。ギャップ内状態は、格子自由度がなければ分離しているスピンと電荷の結合した励起状態であった。

(8) 国内外における位置づけとインパクト、今後の展望など

光照射により誘起される電子相転移の動的過程が、物質や現象に即した遍歴電子模型により明らかになってきた。これは国内における物質開発、分光学的測定、理論計算の緊密な連携により可能になったもので、他国に例をみない。今後は光照射パルスの位相を固定し、コヒーレント制御による電子物性変化が追求される。その際、多電子運動と分子振動の相互関連の理解がさらに重要になるだろう。

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 29件)

1. K. Yonemitsu, S. Miyashita and Y. Tanaka, Frustration and Lattice Effects on Photoinduced Melting of Charge Orders in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors, *Physica B*, 査読有, 405 (2010) S369-S372.
2. Y. Tanaka and K. Yonemitsu, Theory of I-V Characteristics for Two-Dimensional Charge-Ordered Electron Systems at Quarter Filling, *Physica B*, 査読有, 405 (2010) S211-S213.
3. N. Maeshima, K. Yonemitsu and K. Hino, Photoinduced Dynamics in the One-Dimensional Two-Orbital Degenerate Hubbard Model, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 200 (2010) 012109 (4 pages).
4. Y. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, S. Iwai, T. Sasaki, K. Yamamoto, K. Yakushi and K. Yonemitsu, Early-Stage Dynamics of Light-Matter Interaction Leading to the Insulator-to-Metal Transition in a Charge-Ordered Organic Crystal, *Phys. Rev. Lett.*, 査読有, 105 (2010) 246402 (4 pages).
5. N. Maeshima, K. Hino and K. Yonemitsu, Photoinduced Coherent Oscillations in the One-Dimensional Two-Orbital Hubbard Model, *Phys. Rev. B*, 査読有, 82 (2010) 161105 (4 pages).
6. S. Miyashita, Y. Tanaka, S. Iwai and K. Yonemitsu, Charge, Lattice, and Spin Dynamics in Photoinduced Phase Transitions from Charge-Ordered Insulator to Metal in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 79 (2010) 034708 (9 pages).
7. Y. Tanaka and K. Yonemitsu, Growth Dynamics of Photoinduced Domains in Two-Dimensional Charge-Ordered Conductors Depending on Stabilization Mechanisms, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 79 (2010) 024712 (8 pages).
8. Y. Tanaka and K. Yonemitsu, Role of Electron-Lattice Couplings on Charge Order in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 150 (2009) 042204 (4 pages).
9. S. Miyashita, Y. Yamashita, K. Yonemitsu, A. Koga and N. Kawakami, Mott Insulating State in a Quarter-Filled Two-Orbital Hubbard Chain with Different Bandwidths, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 150 (2009) 042128 (4 pages).
10. Y. Tanaka and K. Yonemitsu, Photoinduced Melting of Charge Order in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 148 (2009) 012063 (3 pages).
11. K. Yonemitsu, N. Maeshima, Y. Tanaka and S. Miyashita, Photoinduced Melting and Charge Order in Quarter-Filled Organic Conductors: Itinerant Electron Systems with Competing Interactions, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 148 (2009) 012054 (5 pages).
12. S. Miyashita and K. Yonemitsu, Effects of Spin Fluctuations, Charge Fluctuations and Lattice Distortions on Charge Orders in θ - and α -Type BEDT-TTF Salts, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 148 (2009) 012006 (3 pages).
13. N. Maeshima, K. Yonemitsu and K. Hino, Photogenerated Polaronic State in a One-Dimensional Dimerized Mott Insulator K-TCNQ, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 148 (2009) 012005 (4 pages).
14. K. Yonemitsu and N. Maeshima, Energy Transfer to Phonons after Photoexcitation in One-Dimensional Correlated Electron-Phonon Systems, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 査読有, 6 (2009) 240-243.
15. K. Yonemitsu, Nonequilibrium Green's-Function Approach to the Suppression of Rectification at Metal-Mott-Insulator Interfaces, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 78 (2009) 054705 (8 pages).
16. K. Yonemitsu and N. Maeshima, Coupling-Dependent Rates of Energy Transfers from Photoexcited Mott Insulators to Lattice Vibrations, *Phys. Rev. B*, 査読有, 79 (2009) 125118 (6 pages).
17. Y. Yamashita and K. Yonemitsu, Modified Barrett Formula near the Neutral-Ionic Quantum Phase Transition, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 132 (2008) 012019 (5 pages).

18. K. Yonemitsu, Enhanced Coherent Dynamics near a Transition between Neutral Quantum-Paraelectric and Ionic Ferroelectric Phases in the Quantum Blume-Emery-Griffiths Model, *Phys. Rev. B*, 査読有, 78 (2008) 205102 (5 pages).
 19. S. Miyashita and K. Yonemitsu, Spin and Charge Fluctuations and Lattice Effects on Charge Ordering in α -(BEDT-TTF)₂I₃, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 77 (2008) 094712 (6 pages).
 20. K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, N. Maeshima, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and S. Koshihara, Photoinduced Change in the Charge Ordering Pattern in the Quarter-Filled Organic Conductor (EDO-TTF)₂PF₆ with a Strong Electron-Phonon Interaction, *Phys. Rev. Lett.*, 査読有, 101 (2008) 067403 (4 pages).
 21. K. Yonemitsu and K. Nasu, Theory of Photoinduced Phase Transitions in Itinerant Electron Systems, *Phys. Rep.*, 査読有, 465 (2008) 1-60.
 22. N. Maeshima and K. Yonemitsu, Polaronic States with Spin-Charge-Coupled Excitation in a One-Dimensional Dimerized Mott Insulator K-TCNQ, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 77 (2008) 074713 (6 pages).
 23. Y. Tanaka and K. Yonemitsu, Charge Order with Structural Distortion in Organic Conductors: Comparison between θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄ and α -(ET)₂I₃, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 77 (2008) 034708 (9 pages).
 24. K. Yonemitsu, N. Maeshima and T. Hasegawa, Suppression of Rectification at Metal-Mott-Insulator Interfaces, *Phys. Rev. B*, 査読有, 76 (2007) 235118 (7 pages).
 25. K. Yonemitsu and N. Maeshima, Photoinduced Melting of Charge Order in a Quarter-Filled Electron System Coupled with Different Types of Phonons, *Phys. Rev. B*, 査読有, 76 (2007) 075105 (6 pages).
 26. H. Inoue and K. Yonemitsu, Relaxation Process in the Photoinduced Neutral-Ionic Paraelectric- Ferroelectric Phase Transition in Tetrathiafulvalene-*p*-Chloranil, *Phys. Rev. B*, 査読有, 75 (2007) 235125 (13 pages).
 27. N. Maeshima and K. Yonemitsu, Charge-Transfer Excitations in One-Dimensional Dimerized Mott Insulators, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 76 (2007) 074713 (5 pages).
 28. S. Miyashita and K. Yonemitsu, Charge Ordering in θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄: Cooperative Effects of Electron Correlations and Lattice Distortions, *Phys. Rev. B*, 査読有, 75 (2007) 245112 (6 pages).
 29. Y. Tanaka and K. Yonemitsu, Effects of Electron-Lattice Coupling on Charge Order in θ -(ET)₂X, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 76 (2007) 053708 (5 pages).
- [学会発表] (計 67件)
1. K. Yonemitsu, Photoinduced phase transition dynamics: Interplay between correlated electrons and molecular vibrations during insulator-metal and neutral-ionic transitions, International School and Symposium on Multi-functional Molecule-based Materials, 2011年3月17日, Argonne National Laboratory (USA).
 2. K. Yonemitsu, Quantum phonon effects on photoinduced insulator-to-metal transition dynamics in organic BEDT-TTF salts, The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 2010年10月18日, Kyoto (Japan).
 3. K. Yonemitsu, Photoinduced insulator-to-metal transition dynamics in models for quasi-two-dimensional organic conductors, The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano-Materials, 2010年7月14日, Brisbane (Australia).
 4. K. Yonemitsu, Photoinduced modulation of effective interactions and carrier densities in organic Mott insulators, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010年7月7日, Kyoto (Japan).
 5. K. Yonemitsu, Photoinduced charge-ordered insulator-to-metal transitions governed by frustration and lattice effects, 5th International Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics, 2009年10月29日, Université de Rennes 1 (France).
 6. K. Yonemitsu, Frustration and lattice effects on photoinduced melting of charge orders in quasi-two-dimensional organic conductors, The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, 2009年9月14日, Hokkaido (Japan).
 7. K. Yonemitsu, Photoinduced phase transitions and dynamics in organic conductors/Wave-particle dual nature and phase diagram of organic conductors, SOKENDAI Asian Winter School, "Molecular Sciences on Different Space-Time Scales," 2008年12月10日,

- Okazaki (Japan).
8. K. Yonemitsu, Photoinduced melting and charge order in quarter-filled organic conductors: Itinerant electron systems with competing interactions, Yamada Conference LXIII, 3rd International Conference on "Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena," 2008年11月11日, Osaka (Japan).
 9. K. Yonemitsu, Photoinduced charge dynamics in organic conductors and coherent neutral-ionic/polarization dynamics in quantum paraelectrics, International Symposium on Molecular Conductors 2008 "Novel Functions of Molecular Conductors under Extreme Conditions," 2008年7月25日, Okazaki (Japan).
 10. K. Yonemitsu, Photoinduced charge order and melting dynamics in 1/4-filled organic conductors, International Meeting of Japan-France Core-to-Core Project, 2007年12月11日, Université de Rennes 1 (France).
 11. K. Yonemitsu, Photoinduced charge order and melting dynamics in quarter-filled organic conductors, 9th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 2007年10月29日, Beijing (China).
 12. K. Yonemitsu, Photoinduced melting of charge and lattice orders viewed from theoretical transient spectra, Pre-conference "Photoinduced Phase Transition" Seminar, 2007年6月23日, Wroclaw University of Technology (Poland).

[図書] (計 6件)

1. K. Yonemitsu, Research Signpost/Transworld Research Network, "Theory of Photoinduced Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors" in Molecular Electronic and Related Materials - Control and Probe with Light (T. Naito, ed., 2010) 305-320.
2. 米満賢治, 日本化学会, 「理論が解き明かす光誘起相転移」, 化学と工業 (Chemistry & Chemical Industry) 62, No.8 (2009) 892-894.
3. 米満賢治, レーザー学会, 「光誘起相転移の理論—コヒーレント振動と過渡状態」, レーザー研究 (The Review of Laser Engineering) 36, No.6 (2008) 343-348.
4. 米満賢治, 日本工業出版, 「光で電子を一斉に動かし物性を変えるしくみの理論」, 光アライアンス (Optical Alliance) 18, No. 7 (2007) 29-33.
5. K. Yonemitsu, Royal Society of Chemistry,

"Mechanism of Ambipolar Field-Effect Transistors on One-Dimensional Organic Mott Insulators," in Multifunctional Conducting Molecular Materials (G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, K. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz and M. Maesato, Eds. 2007) 276-281.

6. N. Maeshima and K. Yonemitsu, Royal Society of Chemistry, "Theory of Optical Responses of Photoexcited Halogen-Bridged Metal Complexes in Different Insulating Phases," in Multifunctional Conducting Molecular Materials (G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, K. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz and M. Maesato, Eds. 2007) 185-188.

[その他]

報道関連

日刊工業新聞 2011年1月27日第22面
「光誘起相転移現象 最初の瞬間を捕捉」
科学新聞 2010年12月3日第2面
「光誘起相転移現象の最初の瞬間キャッチ」

アウトリーチ活動

スーパーサイエンスハイスクール活動への協力(2010年7月28日実施)

<http://www.ims.ac.jp/topics/2010/100728.html>

同上(2010年7月20日実施)

<http://www.ims.ac.jp/topics/2010/100720.html>

ホームページ

<http://magellan.ims.ac.jp/publication-0-j.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米満 賢治 (YONEMITSU KENJI)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・准教授

研究者番号：60270823

(3) 連携研究者

田中 康寛 (TANAKA YASUHIRO)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・助教

(H20→H22)

研究者番号：50541801

山下 靖文 (YAMASHITA YASUFUMI)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・助教

研究者番号：50390646

(H19：研究分担者)

(H20：連携研究者)