

令和 4 年 4 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03706

研究課題名(和文) フェムト秒光パルス励起による電荷ガラス形成ダイナミクスの観測と波数空間構造の探索

研究課題名(英文) Observation of charge glass formation dynamics by femtosecond optical excitation and investigation of momentum space structure

研究代表者

土屋 聡 (Tsuchiya, Satoshi)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：80597633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の最終目標である「ガラス転移の解明」に向けて、近年注目を集めている有機分子結晶の電子のガラス(電荷ガラス)を研究対象とし、光パルスを用いたポンププローブ分光により、パルス励起された電子の緩和ダイナミクスが示す偏光特性と温度特性から、電荷ガラスの性質を調査した。その結果、偏光に依存するダイナミクスに注目すると、電子の結晶(電荷秩序)では温度低下と共に信号振幅が増大するのに対し、電荷ガラスではほとんど変化しないことがわかった。これは電子結晶では、空間的に一様に電子が整列しているのに対し、電荷ガラスでは、部分的に電子は整列しているが、非常に短距離で、整列の方向も一様ではないことを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は光パルスによる時間分解分光測定によって、従来ガラス研究の対象となってきた分子とは異なり、構造のない素粒子である電子が空間的にどのような構造を持ってガラス化するかという問題に新たな知見を与えた。また本成果はこの時間分解測定が電子ガラスの性質を明らかにする上で有効であることを示すものであり、今後本測定の特性を活かし、時間領域でのガラス化過程を調査できれば、ガラス転移の時空間構造を明らかにすることができる。ガラス転移の解明は物理学、材料工学、情報工学、生物学などの幅広い分野に通じており、その波及効果は計り知れない。

研究成果の概要(英文)：Toward the final goal of this research, "elucidation of glass transition," we have focused on "charge glass" (the glass of electrons) in organic molecular crystals, which has attracted much attention in recent years, and investigated the properties of charge glass from the polarization and temperature characteristics of the photoinduced carrier relaxation dynamics by pump-probe spectroscopy using optical pulses. When temperature decreases, the polarization-dependent dynamics shows that the signal amplitude increases in the crystal of electrons (charge ordered state) but does not change in the charge glass. This behavior indicates that in the charge ordered state, the electrons are spatially uniformly aligned, whereas in the charge glass state, the electrons are partially aligned, but over very short distances and the direction of alignment is not uniform.

研究分野：物性物理学

キーワード：長距離電荷秩序 短距離電荷秩序 空間非一様性

1. 研究開始当初の背景

ガラスは原子が不規則に凍結した状態であるが、これらは粘性が極端に大きい液体なのか？それともガラス転移により実現される新しい個体状態なのか？その答えはまだ出ておらず、現代物理学の未解決問題となっている。その中で近年、有機分子結晶 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄ (以降 θ -Rb)において、試料を急冷すると電荷ガラス[F. Kagawa et al., Nat. Phys. 9, 419 (2013)] と呼ばれる新しい電子状態が発見された。これは強い電子相関と結晶格子の幾何学的フラストレーション効果によって電子が不規則に凍結した状態と考えられている。このような電子のガラス転移の普遍性探求には、電荷ガラス状態のギャップ形成や対称性変化など波数(k)空間構造を明らかにする必要があるが現段階では未解明な点が多い。これは通常k空間特性を調べることができる ARPES や軟 X 線分光では高エネルギーの光を使用するため有機分子結晶を破壊してしまうため、測定が難しいことが挙げられる。

2. 研究の目的

近赤外域フェムト秒光パルス励起によるポンプ-プローブ時間分解分光を用いてこの課題を克服する。電子状態の k 空間特性を探索可能な ARPES が適用困難である有機分子結晶に対し、フェムト秒光パルスで励起された準粒子応答の示す対称性変化 (偏光特性) から試料非破壊で電荷ガラス状態の実空間における変化と k 空間における電子系の対称性変化及びエネルギーギャップ形成を明らかにする。さらに電子の結晶に対応付けられる「電荷秩序」と「電荷ガラス」の違いを明確化することで、ガラス転移の本質に迫る。

3. 研究の方法

本研究では近赤外域のフェムト秒光パルスレーザーを用いた偏光分解ポンププローブ時間分解分光測定を行う。この測定ではポンプ光 (3.1eV、パルス幅 120fs) で励起された準粒子の緩和を、遅延時間をつけたプローブ光(1.55eV)の反射率変化として検出する。研究対象として電荷秩序を示す θ -Rb 及び、電荷ガラスを示す θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ (以降 θ -Cs)を用いる。 θ -Cs は θ -Rb よりも結晶格子の三角格子が正三角形に近く、幾何学的な電荷フラストレーション効果が高いと考えられている。

4. 研究成果

(1) θ -Rb における光誘起キャリアダイナミクスの温度依存性

まず電荷秩序転移を示す θ -Rb に対して、光誘起キャリアダイナミクスの温度依存性を調査した。図 1 上に光誘起キャリアダイナミクスのうちプローブ光偏光に依存しない等方成分と依存する異方成分の過渡反射率変化の信号振幅を温度の関数としてプロットした。温度が電荷秩序転移温度 ($T_{co} = 195$ K) 以下になると、両成分とも増加し始めることが分かった。これは電荷秩序形成により、エネルギーギャップが開くことに対応する。次に緩和時間の温度依存性 (図 1 下) を見ると T_{co} 直下で増大していることがわかった。この振る舞いは電子が長距離に渡って秩序化されていることを示唆する。また異方成分は電子の秩序化によってもたらされる空間的な異方性を反映する。一方で等方成分はエネルギーギャップを反映すると考えられる。これらの温度依存性がほとんど一致していることは、電子の秩序化は空間的に一様 (一方向) であると推測される。このような空間的に一様で長距離及び電荷秩序形成は、これまで他の物性測定による結果と矛盾せず、ポンププローブ時間分解分光が電荷秩序の実空間構造だけでなく、k 空間構造の特徴も捉えるのに有効であることがわかった。

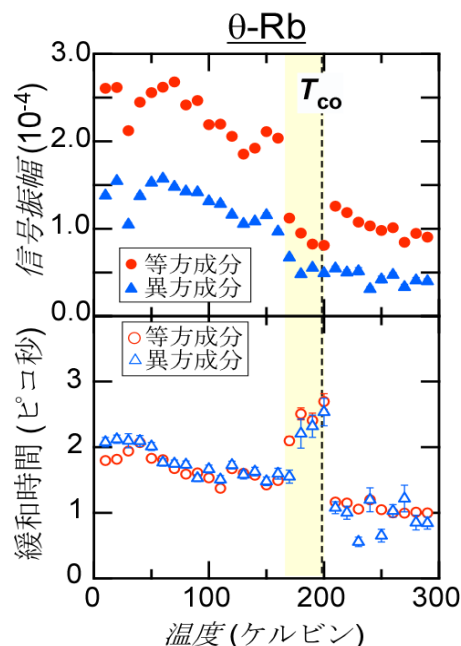


図 1 : θ -Rb における過渡反射率変化の信号振幅と緩和時間の温度依存性。

(2) θ -Cs における光誘起キャリアダイナミクスの温度依存性

次に電荷ガラスを示す θ -Cs に対して、光誘起キャリアダイナミクスの温度依存性を調査した。図 2 上に光誘起キャリアダイナミクスのうちプローブ光偏光に依存しない等方成分と依存する異方成分の過渡反射率変化の信号振幅の温度依存性を示す。温度が $T_{g1} \sim 150$ K

以下になると、等方成分は上昇し続けるが、一方で異方成分はほとんど増加しなくなることを見出した。また図 2 下に示す緩和時間の温度依存性では、 T_{g1} 以下で緩和時間は異方成分のみが緩やかに増大することが見て取れる。等方成分の増大増加は、エネルギーギャップ形成を示唆する。しかし、 T_{g1} 直下で緩和時間の増大が観測されていないこと、また等方成分と異方成分の温度依存性が T_{g1} 以下で異なることを加味すると、ギャップは形成されるが、電子秩序が空間的に非一様で短距離になっていることが示唆される。つまり方向性の異なる複数の短距離電荷秩序がドメイン構造を形成していると考えられる。 T_{g1} 以下ではガラス状態特有の非平衡ダイナミクスが観測されており、このような複雑な空間構造がガラス状態を特徴付けていると言える。

(3) θ -Cs における低温における異常な振る舞い

また θ -Cs では $T_{g2} \sim 50$ K 以下において、ダイナミクスの異常な振る舞いを発見した。図 2 下に示すように異方成分の緩和時間が劇的に減少していることがわかる。更に詳細な解析を行ったところ、これは異方性ダイナミクスそのものが消失することに起因することが分かった。このような振る舞いは θ -Rb では観測されておらず、電荷ガラスに特有の新たな性質を捉えている可能性があるが、まだ不明な点も多いため、更なるデータの蓄積が必要と考えている。

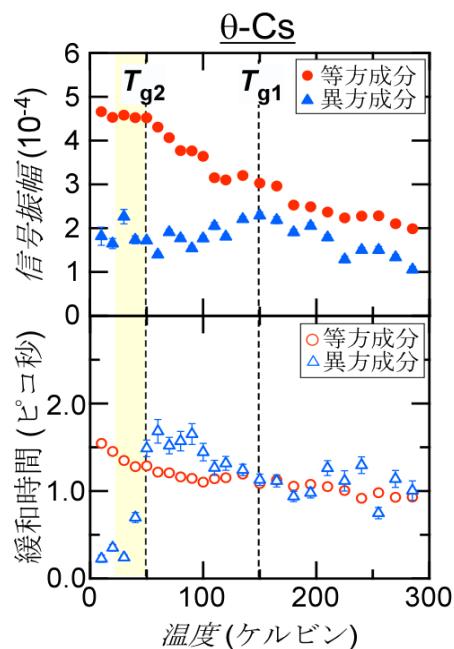


図 1 : θ -Cs における過渡反射率変化の信号振幅と緩和時間の温度依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 土屋聡、中川紘一、谷口弘三、戸田泰則
2. 発表標題 Ultrafast pump probe reflectivity study of the glassy electronic state in organic conductor theta-(BEDT-TTF)2CsZn(SCN)2
3. 学会等名 令和3年度 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」領域研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Nakagawa, S. Tsuchiya, H. Taniguchi, Y. Toda
2. 発表標題 Photo-induced carrier relaxation dynamics in glassy electronic state of geometrically frustrated organic conductor
3. 学会等名 International Conference of Superstripes 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川紘一、土屋聡、谷口弘三、戸田泰則
2. 発表標題 q-(ET)2MZn(SCN)4(M=Rb,Cs)における光励起キャリアダイナミクスの温度特性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------