

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740192

研究課題名(和文) 光が誘起する量子ダイナミクスとその本質 - 化学ドーピング・熱励起との違いを探る -

研究課題名(英文) Photoinduced dynamics of quantum many-body systems: essential differences from thermally and electron-doping induced dynamics

研究代表者

大原 潤 (Jun, Ohara)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：50552585

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ハロゲン架橋白金錯体と光磁性体CuMo錯体を中心とし、量子多体系における光キャリア注入の効果を理論面から詳細に調べた。前者に関しては、光誘起相転移の方向性の発見、およびそれを応用した電子相の光純化の可能性を見出した。また後者に関しては、現れ得る電子状態の網羅、光磁性現象の微視的描像の確立、光誘起状態の特異性の発見を成した。特にCuMo錯体では、光照射が“隠れた(平衡状態では実現しない)電子相”を誘起し得ることを示した。本成果は、平衡・非平衡状態と光励起の基礎物理学的関連および物質の光機能について新たな知見を与える。

研究成果の概要(英文)：In order to obtain a new insight into photoinduced quantum dynamics, we have theoretically investigated effects of photocarrier doping in halogen-bridged platinum (PtX) complexes and copper-molybdenum (CuMo) complexes. PtX complexes show a directional photoinduced phase transition between two distinct charge-density-wave (CDW) states. We can optically purify the mixed CDW state by tuning the directionality. As for CuMo complexes, which are known as photomagnets, we have revealed all the possible electronic states and illuminated a microscopic mechanism of the photoswitchable magnetism. Furthermore we have found that the photoinduced final steady state can be regarded as a hidden state which is hardly stabilized as an equilibrium state. Our findings not only bring about further understanding of nonequilibrium quantum dynamics induced by photoirradiation but also stimulate experimental studies on photoinduced ultrafast dynamics.

研究分野：物性理論

キーワード：光誘起ダイナミクス 光磁性体 電子・格子相互作用 電子相関

1. 研究開始当初の背景

光照射による物性制御とそれに伴う非平衡ダイナミクスの解明は、現代物理学の主要課題の1つである。我が国はこの光誘起相転移に関する研究で世界をリードしており、実験・理論の両輪でそれが成されている。光励起は物質内に電子・正孔対を形成するために、化学ドーピングや熱励起と同じキャリア注入と見ることも出来る。そのためキャリア注入による電気伝導度の上昇が光照射でも期待される。実際有機・無機を問わず、光誘起絶縁 金属転移を示す多くの物質が発見されており、光照射を単にキャリア注入の1種と考える素朴な描像が量子多体系でも成立するように思える。しかし、我々はマンガン酸化物を念頭に置いた2重交換模型において、高密度光照射によりサブ・ピコ秒時間内で絶縁状態がむしろ強化され得ることを見出していた [1]。

このような光照射特有の効果を精査し、光誘起ダイナミクスの本質を理解するためには、平衡系におけるキャリア注入(化学ドーピング・熱励起)効果との比較が必須である。しかし、これらを1つの舞台上で系統的に比較した理論研究はそう多くなかった。

2. 研究の目的

本研究は理論的側面から量子多体系における光誘起現象の本質に挑むものである。外的因子としての化学ドーピング効果、熱効果、そして光照射効果を系統的に調査・比較する。これにより光キャリア注入と静的キャリア注入の質的に異なる部分を抽出し、さらに純粋状態としての光励起状態とその非平衡ダイナミクスの特徴を明らかにする。

研究の主な舞台として、4角柱型ハロゲン架橋白金錯体および光磁性体 CuMo 錯体に注目する。前者は、強い電子・格子相互作用を有しており、2つの電荷密度波(CDW)状態が基底状態で共存している[2]。各CDW状態は、それぞれ異なるエネルギー位置に光吸収ピークを有しているため、各CDWを選択的に光励起することができる。これを利用した選択的光誘起相転移の可能性を探る。この際、光励起された電子系と格子系のエネルギー交換に注目し、非線型格子緩和過程を明らかにする。CuMo 錯体は光可逆磁性を示すことが知られている[3]。照射光のエネルギーを変化させることで、磁化発現と磁化減退が制御可能だが、その微視的機構は未解明のままだった。我々はこれを明らかにするとともに、電気伝導性やバンド構造などの物理量も評価し、光誘起状態の詳細を議論する。

上記の具体的事例の解析を通し、平衡状態と非平衡状態をつなぐダイナミクスに新たな知見をもたらし、物質合成・光物性測定技術が日進月歩で発展している昨今において、真に光でこそ誘起可能な物理の探索指針を与えることを目指す。

3. 研究の方法

我々は解析・数値的手段をもって本研究に臨む。解析的手法としては摂動論、群論、Schwinger ボソン法等を、数値的手法としては(時間依存)Hartree-Fock法、(時間依存)Lanczos法、量子モンテカルロ法等を挙げることが出来る。解析的手段からは物性を俯瞰し(例えば、結晶の対称性から定性的な電子相描像を把握することや、磁気励起状態の直観的イメージの把握等)、数値的手法からは物質・現象に即した議論を展開してゆく。数値的アプローチに関しては、自前のクラスター計算機システムを構築し、3次元系電子系の計算など、大規模計算を行う。

量子多体系における光誘起ダイナミクスの解明には実験・理論の両側面からの解析が必須である。そこで、物性合成拠点や物性測定拠点と密な情報交換を行い、常に研究情勢の把握に努める。それを自身の研究へフィードバックし、研究指針を適宜確認してゆく。

4. 研究成果

本研究は複数の物質・現象を対象としており、以下で各項目ごとに主な成果を挙げる。

(1) 4角柱型ハロゲン架橋白金錯体:

本物質では基底状態において、タイプの異なる2つのCDW状態[(+--)-CDW状態と(+--)-CDW状態:図1(a)参照]が共存していることが知られている。この(+--)-CDWと(+--)-CDWは互いに異なる共鳴吸収エネルギーを示す。我々は、時間依存シュレディンガー方程式を数値的に解くことで、各CDW状態への光照射効果を調べた。その結果、これらのCDW状態間の光誘起相転移現象を見出した。図1(b),(c)は、光照射後の電子状態の変化を表している($t=0$ psでパルス光照射)。 P_{+--+} , P_{-+-} は、それぞれ物質の内で(+--)-CDW状態、(+--)-CDW状態が占める割合を示している。図1(b)は(+--)-CDWへの光照射効果を示しており、 $t=2.2$ ps付近で、物質の状態が(+--)-CDWから(+--)-CDWへ変化していることが見て取れる。図1(c)は(+--)-CDWへの光照射効果を示している。光照射後 $t=1.0$ ps 付近までは、(+--)-CDWと(+--)-CDWの割合が振動的に変化しているが、それ以降は(+--)-CDWが回復して行き、結局構造変化は生じていないことが分かる。以上から、(+--)-CDW状態は光照射によって(+--)-CDW状態へ変化する一方、(+--)-CDW状態は光照射に対して堅牢であることが分かった。これは光誘起相転移に方向性が存在することを意味している。この方向性の発現は、光誘起ソリトンが鎖間で調和的に発生するか非調和的に発生するか、が鍵となっている。この相転移の方向性を利用して、光照射により混合CDW基底状態を純化することが可能であることが分かった。

また、本系における光誘起ダイナミクスは、

照射光の偏向方向に強く依存しており、4角柱の主軸に対して垂直方向の光照射の場合、いずれの CDW 状態も CDW 強度が弱化する[図 1 (b), (c)中の D が 0 になる]のみであり、金属化してしまう。水平方向の光照射[図 1 (b), (c)]と垂直方向の光照射を比較すると、後者の方が光子の吸収効率が高い。垂直光照射の場合、照射強度が弱くとも光キャリアが多く注入されるため、CDW 状態を高効率で破壊し、物質は直ちに金属化してしまうと考えられる。

このように、光照射の強度、偏光方向、エネルギーを調整することで、物質の電子状態を制御し得ることが分かった。

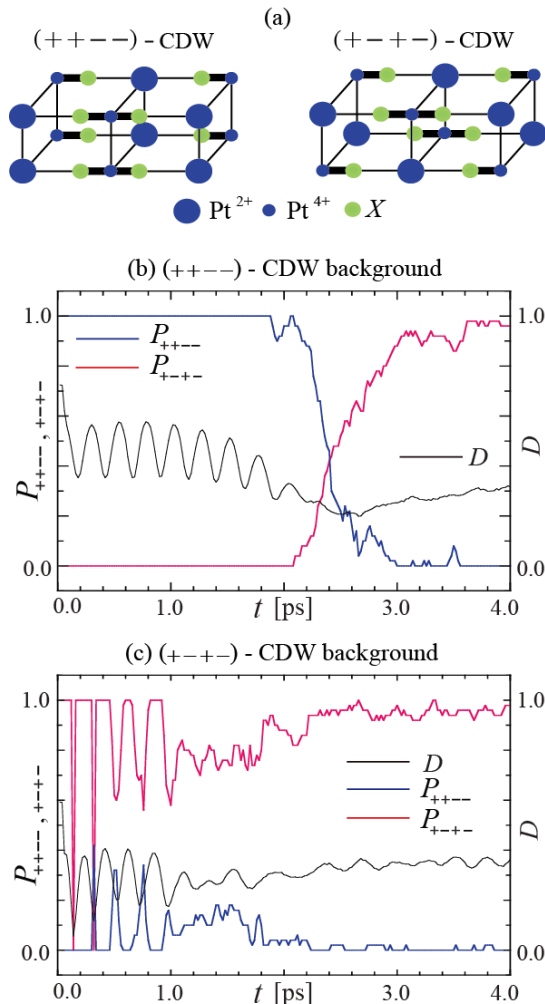


図 1 : (++--)-CDW 状態と (+--+)-CDW 状態の概念図(a)。白金の価数(電子数)が空間非一様になっており、そのパターンが鎖間で異なっている。(++)-CDW 状態(b)と(+--+)-CDW 状態(c)への光照射効果。 P_{+--+} と P_{-+-+} はそれぞれの CDW 状態の割合を示している。 D は CDW 強度を数値化したものである。

(2) 光磁性体 CuMo 錯体 :

シアノ架橋銅モリブデン化合物 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ [図 2 (a)参照]は、光照射によって磁化を可逆的に制御できる物質として知られている。しかし、その磁化増幅・減衰機構について、物理的・微視的解釈は得られて

いなかった。

まず我々は、配位子場理論に基づき、四方逆プリズム型八配位モリブデン錯イオン、及び銅イオンの $1/4m$ 結晶構造内での有効軌道を見極め、モデル・ハミルトニアンを構築した。これに基づき基底状態相図の精査を行い、非磁性状態と強磁性状態の競合を明らかにした。また、電子注入は反強磁性相関を強化し、温度上昇は常磁性状態を誘起することを確認し、いずれも強磁性相関を誘起することはないことを確認した。

我々はさらに、実時間シミュレーションにより光照射効果を解析した。図 2 にその結果を示す。図 2 (b)は電子系エネルギーの時間変化を示しており、照射光パルスの概形も示している。照射光エネルギーは段階ごとに切り下げている(波長を長くしている)。光照射により電子系にエネルギーが注入されている様子が分かる。図 2 (c)に磁化の時間変化を示しており、一段目の光照射により磁化が発現し、続く長波長光照射に伴い、段階的に磁化が減退して行く様子が分かる。これは観測事実をよく再現している。磁化は a-b 面内に誘起され、その後、面内を回転しながら消失してゆく。磁化発現時には、エネルギー吸収の急激な増大が見られる[図 2 (b) $t=0.4$ ps 付近]。一粒子励起スペクトルの計算から、光照射により磁化が発現する際、バンド構造の質的な変化を伴う電子励起が生じていることが分かった。また、時間依存光学伝導度の計算により、この光誘起強磁性状態が遍歴性を有していることも明らかにした。つまり、この光誘起磁気転移は、絶縁体-金属転移でもあることが分かった。磁化発現後の更なる長波長光励起の際は、光子吸収とともに誘導放出現象も生じており、これにより磁化が減退して行く様子を確認した。誘導放出を引き起こす共鳴エネルギーは、磁化の減退とともに小さくなるため、磁化をより小さくするためには、波長を切り上げてゆく多段階の光照射が必要となる。

磁化が消失した最終定常状態のバンド構造を調べると、光照射前の非磁性状態のそれとはまったく異なっており、誘起磁化の減退が磁化発現の単純な逆過程ではないことを示唆している。群論的議論から、平衡状態において、初期状態として想定した非磁性状態(非磁性状態 I)と、それとは異なる非磁性状態(非磁性状態 II)が存在し得ることが分かっていた。非磁性状態 II は現実的な相互作用領域では安定化しないため、実現不可と思われていたが、最終定常状態がこの非磁性状態 I I と酷似していることが明らかになった。このように、本物質では、平衡状態では実現しない電子相が、光励起状態つまり非平衡状態として実現することを突き止めた。

さらに、時間依存 Hartree-Fock 法を有限温度領域へ拡張し、光誘起磁気転移の温度依存性を調べた。有限温度の場合でも磁気転移は生じるが、温度の上昇とともに光誘起磁化

量が減少して行く様子が明らかになった。

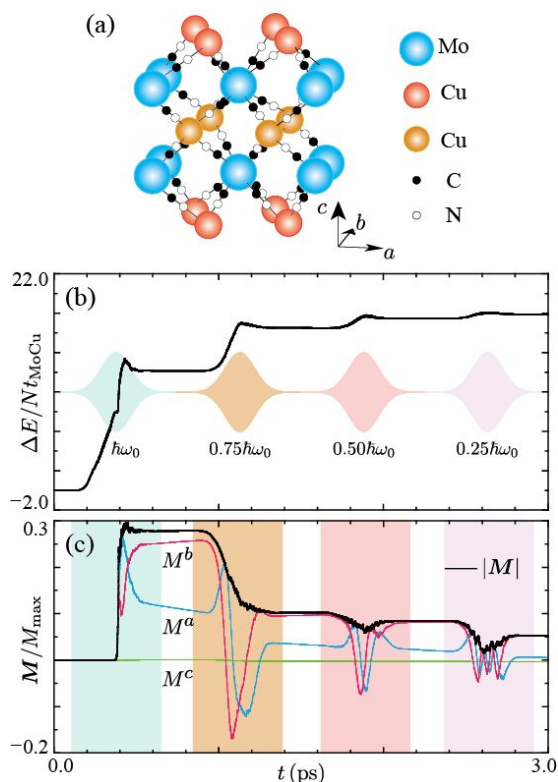


図2：光磁性体 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_6]$ の結晶構造(a)。光照射に伴う電子系のエネルギー(b)と磁化(c)の時間変化。(b)中に光パルスの概形も示しており、色の違いは照射光のエネルギー(波長)の違いを意味する。(c)では a,b,c 方向の磁化も示しており、黒実線が磁化の絶対値 $|M| = [(M^a)^2 + (M^b)^2 + (M^c)^2]^{1/2}$ を示している。

(3) その他の物質：

i) 強相関有機ラジカル結晶 TTTA における赤外活性分子振動：

有機ラジカル結晶 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) は、大きなステリシス・ループ(200K から 300K におよぶ)を伴う熱的相転移を起こし、低温側では反磁性を、高温側では常磁性を示す。さらに光照射によっても可逆的に磁気転移が起こることが知られている。この相転移は構造相転移でもあり、相転移ダイナミクスの全容を解明するためには、これに伴う分子間振動の変化の追跡が必須である。我々は、観測拠点と協力し、広帯域時間領域 THz 分光測定と群論的議論から、表題物質における分子間振動モードの測定・解析を試みた。反磁性相では、特徴的な THz 吸収ピークが存在する一方、常磁性相では特徴的な吸収が存在しないことが分かった。群解析からも、反磁性相は赤外活性モードを持つが、常磁性相は持たないことが分かり、観測を支持する結果を得た。さらに、反磁性相における赤外活性モードは、分子の 2 量体化に関連する分子振動であることも分かり、THz 分光法が構造相転移検出の有用な手段であることを示した。

ii) コロネン $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ の外場応答：

コロネン分子は、周状に配列する 6 つのベンゼン環を内包しており、その構造は点群 D_{6h} で特徴づけられる。格子の幾何学性がもたらす多彩な分子状態が期待され、芳香族分子でしばしば議論される環電流や、また超伝導状態についても研究がなされている。我々は、格子構造の対称性を正確に反映するハミルトニアンを用い、群論的解析を通して、可能な電子状態を導出し、電子・電子相関、電子・格子相互作用、電子充填率の影響を調べた。各相互作用が共に弱い領域では、従来から議論されている D_{6h} , D_{2h} 型のボンド秩序状態が支配的である一方、非中性状態において、電子相関と電子・格子相互作用の増大が、電気分極状態を誘起することを見出した。光学伝導度スペクトルの異方性の有無により電気分極相を識別することが可能であるため、観測実験が望まれる。また磁場を印加することにより、複数種類の環電流相が誘起されることも明らかにした。そのループ・パターンは電子・格子相互作用に強く依存することが分かった。

総括：

本研究は、様々な物質を舞台に光照射が誘起する量子現象を解析した。光をキャリア注入の一種と見做したとき、静的キャリア注入とどのような差異があるのかに注目した。特に CuMo 錯体において、光キャリア注入のみが隠れた電子相(平衡状態で非現実的なパラメータ領域でのみ安定化する状態)を現実舞台上で誘起し得ることが分かった。これは、光励起がもたらす特有の電子分布(反転分布)が、電子相関パラメータを有効的に変化させたことを示唆する。またハロゲン架橋錯体では、照射光エネルギーを調節することで、選択的に CDW 間光誘起相転移を引き起こすことが可能であり、さらに偏光方向を変化させることで金属状態も誘起し得ることを示した。このように、本研究は、光励起が電子物性を広範にかつ柔軟に制御し得ることを明らかにした。

<引用文献>

- [1] J. Ohara, Y. Kanamori, and S. Ishihara, Acta Phys. Polon. **121**, 355 (2012).
- [2] K. Otsubo, Y. Wakabayashi, J. Ohara, S. Yamamoto, H. Matsuzaki, H. Okamoto, K. Nitta, T. Uruga, and H. Kitagawa, Nature Mater. **10**, 291 (2011).
- [3] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. C. dit Moulin, and F. Villain, J. Am. Chem. Soc. **128**, 270 (2006).

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 8 件)

Jun Ohara and Shoji Yamamoto, “Phototunable Magnetism in Copper Octacyanomolybdate”, The Scientific World Journal vol. **2014**, 762765 1-13 (2014). 査読有

DOI:10.1155/2014/762765

Jun Ohara, Longlong Zhang, and Shoji Yamamoto, “Photorefinement of the Mixed Ground State of a Platinum-Iodide Nanotubular Assembly”, JPS Conference Proceedings vol. **3**, 016020 1-7 (2014). 査読有

DOI:10.7566/JPSCP.3.016020

Taro Kawano, Ikufumi Katayama, Jun Ohara, Masaaki Ashida, and Jun Takeda, “Intermolecular THz Vibrations Relevant to Optically and Thermally Induced Magnetic Phase Transitions in the Strongly Correlated Organic Radical TTTA”, Journal of the Physical Society of Japan, vol. **83**, 014713 1-6 (2014). 査読有

DOI: 10.7566/JPSJ.83.014713

Jun Ohara, Yu Kanamori, and Sumio Ishihara, “Optical manipulation of magnetism in spin-charge-coupled correlated electron systems”, Physical Review B vol. **88**, 085107 1-7 (2013). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.085107

Sumio Ishihara, Jun Ohara, and Yu Kanamori, “Photoinduced phenomena in correlated electron systems with multi-degrees of freedom”, The European Physical Journal Special Topics, vol. **222**, 1125-1135 (2013). 査読有

DOI:10.1140/epjst/e2013-01910-4

Jun Ohara and Shoji Yamamoto, “Symmetry argument of cyano-bridged copper-molybdenum complexes”, Journal of the Korean Physical Society, vol. **62**, 1797-1801 (2013). 査読有

DOI:10.3938/jkps.62.1797

Shoji Yamamoto and Jun Ohara, “Phase competition and photomagnetism in supramolecular assemblies based on octacyanomolybdates of square antiprism configuration”, Physica Status Solidi C, vol. **9**, 2565- 2569 (2012). 査読有

DOI: 10.1002/pssc.201200320

Yu Kanamori, Jun Ohara, and Sumio Ishihara, “Photoinduced magnetic bound state in an itinerant correlated electron system with a spin-state degree of freedom”, Physical Review B vol. **86**, 045137 1-14 (2012). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.045137

〔学会発表〕(計 16 件)

大原潤, 山本昌司「コロネン分子の対称性と外場応答」日本物理学会, 2014 年秋季大会, (平成 26 年 9 月 7 日 10 日, 愛知県, 中部大学春日井キャンパス) 口頭

大原潤, 山本昌司「光で観る四方逆プリズム Mo 錯体の光磁性」日本物理学会, 第 69 回年次大会, (平成 26 年 3 月 27 日 30 日, 神奈川県, 東海大学湘南キャンパス) 口頭

大原潤, 山本昌司「梯子型ハロゲン架橋白金錯体の基底状態光制御」日本物理学会, 2013 年秋季大会, (平成 25 年 9 月 25 日 28 日, 徳島県, 徳島大学常三島キャンパス) 口頭

大原潤, 山本昌司「四方逆プリズム 8 配位 Mo 錯化合物における光磁性制御」日本物理学会, 第 68 回年次大会, (平成 25 年 3 月 26 日 29 日, 広島県, 広島大学東広島キャンパス) 口頭

大原潤, 山本昌司「 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の光誘起磁化機構」

日本物理学会, 2012 年秋季大会, (平成 24 年 9 月 18 日 21 日, 神奈川県, 横浜国立大学常盤台キャンパス) 口頭

大原潤, 山本昌司「 $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の局在磁性と遍歴強磁性」

日本物理学会, 2012 年秋季大会, (平成 24 年 9 月 18 日 - 21 日, 神奈川県, 横浜国立大学 常盤台キャンパス) 口頭

Jun Ohara and Shoji Yamamoto, “Symmetry argument of cyano-bridged copper-molybdenum complexes”, *The 19th International Conference on Magnetism*, 2012 July 8-13, Bexco, Busan, Korea. (Oral)

Jun Ohara, Longlong Zhang, and Shoji Yamamoto, “Photorefinement of the Mixed Ground State of a Platinum-Iodide Nanotube”, *The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2013*, 2013 August 5-9, Tokyo University, Tokyo, Japan. (Poster)

その他 8 件

〔図書〕(計 2 件)

Jun Ohara and Shoji Yamamoto, “Photomagnetism in Octacyanomolybdates of the Square Antiprism Configuration” in *Molybdenum and Its Compounds: Applications, Electrochemical Properties, and Geological Implications*, edited by V. S. Saji and S. I. Lopatin, (Nova Science, New York, 2014) pp. 123-152.

Shoji Yamamoto and Jun Ohara, “Platinum-halide square-prism compounds: Novel ground states and their optical features” in *Platinum: Compounds, Production and Applications*, edited by L. Varennikov and E. Yedemsky, (Nova Science, New York, 2013) pp. 123-145.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

大原 潤 (Ohara Jun)

北海道大学・理学研究院・講師

研究者番号 : 50552585