

岩井伸一郎

東北大学大学院理学研究科・教授

先端超短パルス光源による光誘起相転移現象の素過程の解明

§1. 研究実施体制

(1)「先端光計測」グループ

研究代表者:岩井伸一郎 (東北大学・大学院理学研究科、教授)

研究項目

- i)数サイクル極短パルス光励起による電子分極の生成とその直後に起こる高周波分子内振動や格子振動との相互作用を明らかにする。
- ii)広帯域(0.1-20THz)のテラヘルツ時間分解分光によって、光生成した電子状態や格子の状態を明らかにする。特に、光誘起絶縁体-金属転移における光誘起金属状態の局在と非局在の狭間にある低エネルギー電子状態の性質や、 $<100\text{ cm}^{-1}$ の低周波格子振動の役割を解明する。

(2)「物質開拓」グループ

主たる共同研究者:佐々木 孝彦 (東北大学金属材料研究所, 教授)

研究項目

1. 光誘起相転移候補物質の探索および先端光計測グループへの試料提供
2. 光誘起相転移創出のための精密物性パラメータ制御技術の開発と評価

(3)「臨界制御グループ」グループ

研究分担グループ長:岸田 英夫 (名古屋大学工学研究科、准教授)

研究項目

- ・電場下における光誘起相転移
強誘電性を示す光誘起相転移物質の電子ラマン分光と電場下分光

(4)-a 「理論」グループ(高橋)

主たる共同研究者:高橋 聡 (名古屋工業大学工学研究科、教授)

研究項目

- 1.光励起後の量子ダイナミクスを大規模数値計算によって計算することにより、初期過程も含めた光誘起相転移のダイナミクスを調べる。

(4)-b 「理論」グループ(妹尾)

主たる共同研究者:妹尾 仁嗣 (理化学研究所、専任研究員)

研究項目

- 1.微視的電子格子モデルを構築し、電子相関と電子-格子相互作用の量子効果を取り入れた計算をすることにより基底状態の揺らぎや相転移を精度よく記述する理論を構築する。

§ 2. 研究実施内容

(文中の引用番号等は(3-1)に対応する)

1:先端光計測(岩井)グループ

昨年度までに、赤外 12 fs(～電場振動 3 サイクル)の光源開発とそれを用いた反射ポンププローブ分光装置の製作を行った。この装置を用いて、電荷秩序絶縁体 α -(ET)₂I₃, θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄, やダイマーマット絶縁体 κ -(d'ET)₂Cu[N(CN)₂]Br などにおける絶縁体金属転移のダイナミクスの初期過程を明らかにした。

23 年度は、i) まず、より高速な現象、あるいは光電場に対する直接の応答を捉えるために、<8 fs (波長 1.5 μ m にて 1.5 サイクル)の赤外キャリア-エンベロープ位相(CEP)制御した「フルコヒーレント極超短パルス」の発生の試みを開始した。本年度は、新規レーザー導入と上記パルス発生のために必須の広帯域スペクトルの発生を行った。また、ii) 昨年度までに開発した 12 fs 光源を用い、従来の「電荷の秩序状態の光融解」ではなく、より新しいタイプの光誘起相転移である「光による秩序の変換、再構築」の機構解明へと適用した。また、ペロブスカイト型コバルト酸化物への展開を開始した。

i) CEP 制御フルコヒーレント赤外光の発生

CEP 制御光の発生には、能動と受動の二種類の方法があるが、本研究で必要とする中心波長 >1.5 μ m の赤外光領域では、現在のところ能動制御が困難である。そこで我々は、受動 CEP 制御機構として知られるパラメトリック増幅(OPA)のアイドラ発生を用いた。これまでの CREST の研究から、少なくとも物性測定に必要な強度、安定度、平行度を満たす形で、< 10 fs のパルスを OPA のアイドラ光として直接発生させることは困難であると考えられる。本研究では、CEP 制御されたアイドラ光を種光として、Kr 中空ファイバにおける自己位相変調効果によってスペクトルを広げ、チャープミラーによって圧縮する(図 1-1)。本年度は、フーリエ限界~6 fs に匹敵する超広帯域

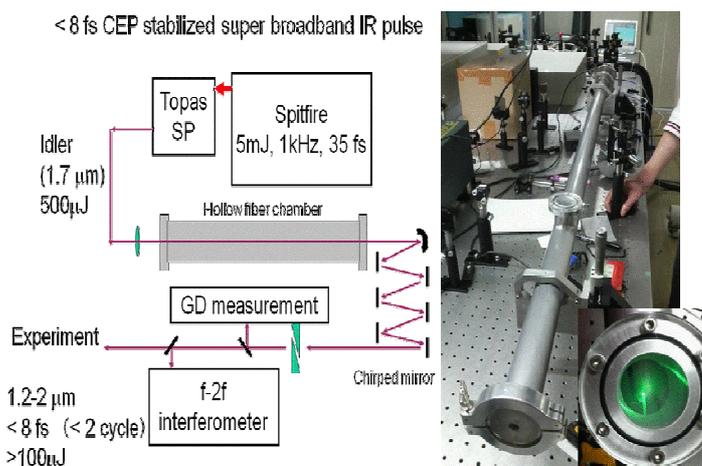


図 1-1 赤外フルコヒーレント極超短パルス発生のダイアグラムと中空ファイバーチャンバー

(1-2 μ m)赤外スペクトルを得(図 1-2(a))、さらに次年度おこなうチャープミラーによるパルス圧縮の準備として、群遅延時間特性の精密測定を行い、必要なチャープミラーの特性を明らかにした(図 1-2(b))、チャープミラー自体の製作は、メーカーに依頼済み)。中空ファイバによるスペクトルの広帯域化は、これまで、800 nm 光において行われてきたが、波長 >1.5 μ m の赤外光におい

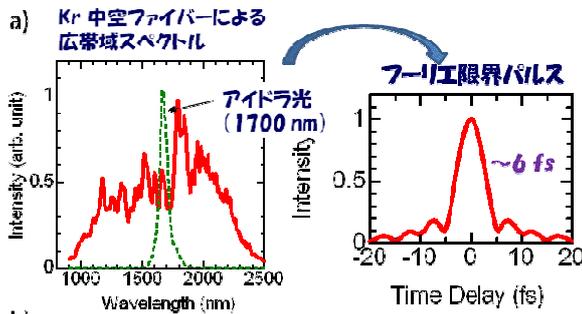
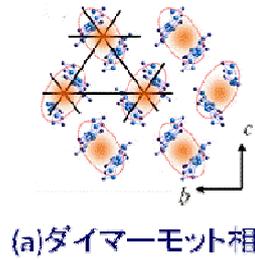
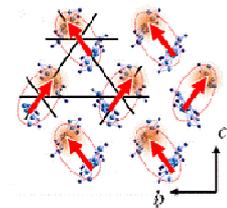


図 1-2 中空ファイバで得られた広帯域光のスペクトル、フーリエ限界パルスと、群遅延特性



(a)ダイマーモット相



(b) 強誘電(電荷秩序)相

図 1-3 κ -(ET)塩におけるダイマーモット相(a)と電荷秩序相(b)の模式図

では世界でも例がない新しい試みである。この波長領域には、多くの非線形結晶や光学材料の0分散点(群速度(GD)分散)が正(短波側)から負(長波側)へ変わる点が存在するため、パルス幅制御を成功させれば技術的な価値は高い。

ii-a) κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ における光誘起相転移のテラヘルツ分光

(Itoh, Iwai, Sasaki et al, Phys. Rev. Lett. 投稿中)

昨年度までに、電荷秩序絶縁体 α -(ET)₂I₃、 θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄、やダイマーモット絶縁体 κ -(d-ET)₂Cu[N(CN)₂]Br などにおける絶縁体-金属転移のダイナミクスを、中赤外、THz 光領域におけるポンププローブ分光や赤外 12 fs パルスを用いた超高時間分解分光によって調べて

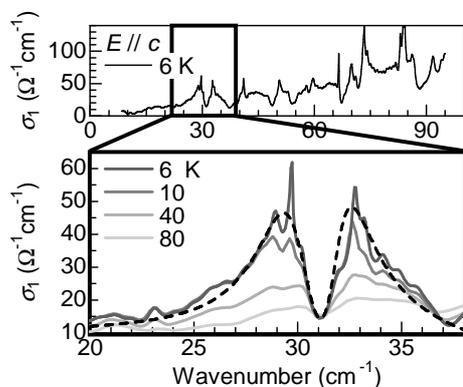


図 1-4 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の定常光学伝導度スペクトル

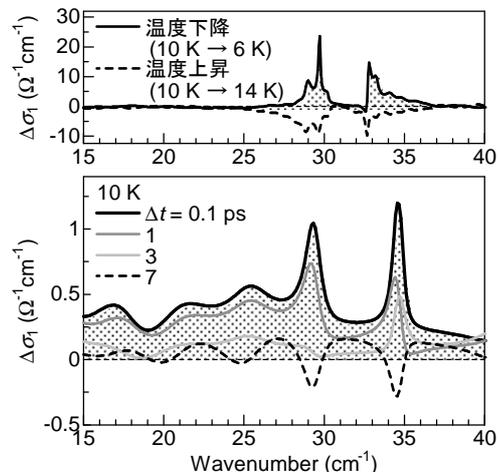


図 1-5 光励起による光学伝導度の過渡的な変化。(上枠は温度差分スペクトル)

きた。一方、単なる秩序の融解ではなく、ある秩序から別の秩序へという新しいタイプの光誘起相転移が注目を集めている。そのような例の一つとして、我々は、光励起によって、有機物質におけるリラクサー強誘電性を誘発させる研究に取り組んでいる。

最近、物質開拓(佐々木)グループによって、有機三角格子ダイマーモット絶縁体 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ (図 1-3) が、リラクサー的な誘電異常を示すことが明らかにされた[1]。この現象は、低温でダイマー内の電荷の不均化によりダイマー双極子が生じ、その短距離秩序により、分極クラスターが形成されることによると考えられている。このような現象は、 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ が、ダイマーモット(DM)相と電荷秩序/強誘電(FCO)相の境界近傍にあることを示唆している[2, 3]。我々は、このような複数の秩序相が競合する系において、絶縁体-金属転移のような「秩序の融解」ではない新しいタイプの光誘起電子転移の探索を目指している。これまでに、テラヘルツ時間領域分光によって、分極クラスターを特徴付ける双極子の集団励起が 1 THz に存在することを見出した。

本年度は、この分極クラスターの、光による制御の可能性を探るため、近赤外光励起-テラヘルツプローブ分光を行った。図 1-4 に示す光学伝導度スペクトルにおいて、 $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 1 \text{ THz}$) に、低温 ($< 40 \text{ K}$) で顕著に増大するブロードなピークが観測される。その温度依存性が分極クラスターの成長に符号することから、 $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ のピークは、分極クラスター内のダイマー双極子の集団励起によるものと考えられる。中央のディップはフォノンとのファノ干渉である(破線はフィッティング)。図 1-5 は、光励起に伴う光学伝導度スペクトルの過渡変化 ($\Delta\sigma_1$) である。励起直後に観測される $\Delta\sigma_1$ の形状(図 1-5(b) 黒太線)は、高温から低温への変化(分極クラスターの生成)を反映する光学伝導度の増加(図 1-5(a) 黒太線)によく対応している。このことは、光励起により分極クラスターの融解ではなく、増殖が起きている事を明確に示している。この分極クラスターの増殖は、ダイマーモット相と電荷秩序相(強誘電相)の境界にある不安定なダイマーモット状態[3]が、光励起によって不安定化し、電荷秩序相へ近づくことによって起こると考えている。

ii-b) $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ における光誘起相転移の赤外 12 fs 分光

我々はこれまでに、二次元誘起伝導体における光誘起絶縁体-金属転移の初期過程を、赤外 12 fs パルスをを用いた超高時間分解ポンププローブ分光により調べている[4]。リラクサー的な誘電異常を示すダイマーモット絶縁体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ (以下、 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$) [1] は、ダイマーモット相と、ダイマー内の電荷が不均化して双極子を形成している分極クラスター(電荷秩序相)が競合して存在することが示唆されている。さらに、光励起によりダイマーモット相を不安定化させることによって、分極クラスターが広がると考えられている。本研究では、 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ におけるダイマーモット相中の分極クラスターが成長する初期過程について赤外 12fs 分光の結果から考察する。

図 1-6 の (a)は反射率変化の時間発展、図 1-6(b)は(a)に含まれる振動成分(>260 cm^{-1})を示す。光励起直後、ダイマー内での電荷の振動に対応した周期 40 fs の振動構造(800 cm^{-1})が観測される((a)及び(b)矢印)。その後~200 fs でこのモードが消失していくと同時に、分極クラスターの成長を反映した反射率の変化(減少)が観測される。図 1-6(c)は定常状態における光学伝導度スペクトルを示す。この物質の電荷ギャップは~0.1 eV に存在し、ダイマー内の電荷分布を変化させる光学遷移に対応すると考えられている。図 1-6(d)は(b)のウェーブレット解析から得られるスペクトログラムを 26 fs で切り出した振動スペクトルであり、本研究で観測された 40 fs の振動は電荷ギャップに対応することを示す。これらの結果から、分極クラスターの成長は、光によって励起された電荷のダイマー内でコヒーレントな振動から始まると考えられる。

参考文献

- [1] Abdel-Jawad, Terasaki, Sasaki, Hotta *et al*, PRB **82**, 125119 (2010).
- [2] Seo *et al*. JPSJ, **76**, 013707(2007)
- [3] Naka, Ishihara JPSJ **79**, 063707 (2010).
- [4] Y. Kawakami, S. Iwai *et al*, PRL **105**, 246402 (2010).

iii) 遷移金属酸化物への展開

スピン転移を起こすペロブスカイト型遷移金属酸化物 LaCoO_3 において赤外 12 fs 分光をおこない、光誘起絶縁体金属転移の初期過程の探索を開始した。

2: 物質開拓(佐々木)グループ

物質開拓グループでは、先端光計測グループおよび臨界制御グループにおける光誘起相転移実験で必要とされる有機物質の合成、評価および候補物質の探索を研究目的としている。本年度は、本グループによって見出された分子ダイマー内に特徴的な電荷自由度を有するダイマーモット絶縁体 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の定常赤外分光の詳細と $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{Br}, \text{Cl}$)

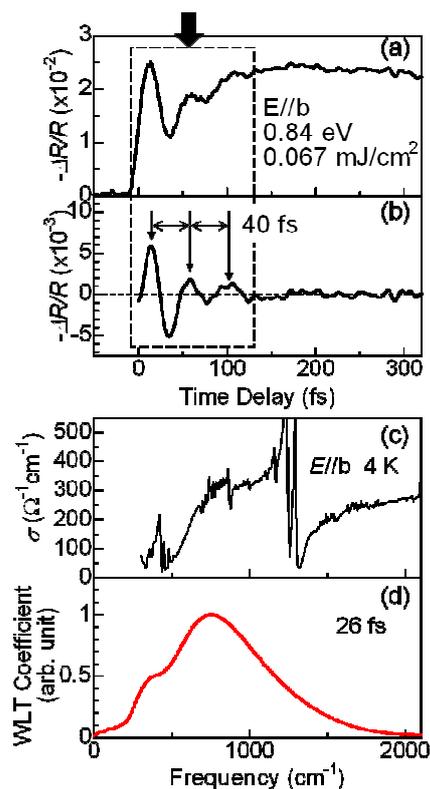


図 1-6 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ における反射率変化の時間発展 (a)、とその時間発展 (b)、定常光学伝導度 (c) と振動成分のウェーブレット変換から切り出した時間分解スペクトル (d)

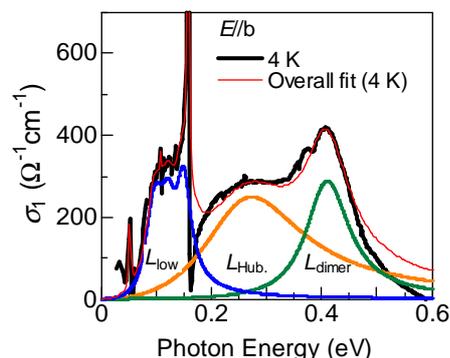


図 2-1 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の赤外反射率。0.1eV 付近を中心としたバンド L_{low} に、50K 以下でハバードバンド L_{Hub} からスペクトルウェイトが移動する

系のモット転移近傍においてエックス線照射による系統的ランダムネス導入に基づいたモットーアンダーソン転移の研究を中心に行った。

a. 誘電異常を示す κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の低エネルギー電荷励起状態

量子スピン液体物質として研究が進んでいる κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ は分子ダイマー構造が本質的に内包していると考えられるダイマー内電荷自由度と分子間クーロン相互作用により低温約 50K 以下で量子的にゆらいだ電荷ダイポールが形成され、格子変位や構造転移を伴わない強誘電性を獲得する可能性を秘めていることを低周波誘電率測定から明らかにしてきた。このような格子変位を伴わず電荷自由度のみに寄る誘電応答性を示す物質では、電子誘電性による超高速光応答が実現する可能性があり先端光計測、臨界制御グループと共同して高速ポンププローブ分光、THz 分光、低周波数ラマン分光を行っている。この物質の定常赤外スペクトルにはモット絶縁体であるにも関わらず電荷ギャップが明瞭に観測されずスピン液体状態との関連が示唆されていた。本研究での詳細な定常赤外スペクトル測定の結果、本来電荷ギャップが開く 0.1eV 以下にハバードバンドからのスペクトルウエイトの移動が観測された(図 2-1)。この起源として、分子間クーロン相互作用 V による電荷(秩序)ゆらぎによる励起が考えられる。この励起は電荷秩序相転移近傍でおおよそ V のエネルギーに顕著に表れることが他の電荷秩序絶縁体での赤外反射スペクトル測定で観測され、理論計算によっても示唆されている。このことはダイマーモット系におけるダイマー内電荷自由度によるダイポール形成と電荷秩序状態との相関を強く示唆する結果である。また同じエネルギー領域には、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Y の高温においても同様なウエイトが存在するがこのウエイトは低温になると $Y=Br$ の超伝導体ではドルーデ応答に、 $Y=Cl$ のモット絶縁体では電荷ギャップが開いてハバードバンドへそれぞれ移動する。このエネルギー域は、BEDT-TTF 分子からのスモールポーラロンの結合エネルギーにも相当している。このため高温で現れるウエイトはダイマー上の熱的なポーロン励起であり、低温ではそれぞれの基底状態に対応するようにスペクトルウエイトは移動する。一方 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ では分子間クーロン相互作用に補助された量子的なダイマー内の電荷ゆらぎによってこのエネルギーでの励起が現れているものと考えられる。

b. モット転移近傍の強相関電子状態に対する乱れ効果

このような強相関電子状態(電荷秩序、モット絶縁体)とそのゆらぎには、現実の試料に内在する欠陥などの乱れの存在が本質的に影響する。強相関電子状態に対する乱れの効果、金属/超伝導物質、モット絶縁体系物質の両方において量子振動効果による定量評価(論文 1)、電子相図の変化などの研究を行った。(図 2-2、論文 2) 結晶中の乱れは、本グループが開発したエックス線照射による分子欠

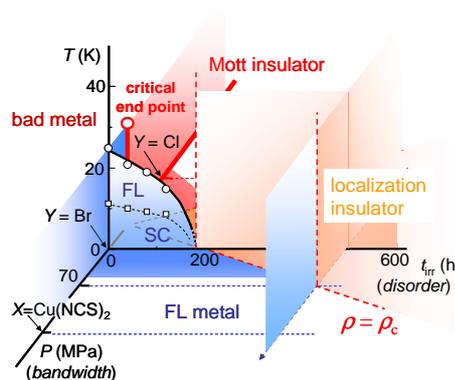


図 2-2 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Y の乱れを含む電子相図(論文 2)

陥の系統的な導入により行っている。図 2-2 に示すように、強相関金属、モット絶縁体ともに乱れによるアンダーソン局在的絶縁体状態に変化する。このときモット転移点に近いほど少ない乱れで局在絶縁体化する傾向がみられる。このような強相関電子状態での乱れによる局在絶縁体化はモット-アンダーソン転移として不純物ドーパされた半導体で調べられているが本物質系ではキャリア数を変化させることなく乱れを変化させることができるなどの利点がある。H24 年度において、特徴的なギャップレス局在絶縁体状態を赤外スペクトル測定で明らかにする予定である。

今後、このような分子性ダイマーモット系におけるダイマー内電荷自由度と乱れの協奏による電子誘電性の発現に関して、その物質バリエーションを増やし構造分類学的な系統性、普遍性を探索する。本研究期間中においては κ 型 3 角格子系の対比として 4 角格子系ダイマーモット物質である β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ に着目している。物性評価を行った試料を研究代表者グループに提供し、物質、物性探索にフィードバックさせて効率的な連携研究を行う。

3: 臨界制御グループ(岸田)グループ

臨界制御グループでは、光誘起相転移物質の基礎的な光学応答とその外場効果について研究を行っている。特に、新しいタイプの光誘起相転移が注目されている κ -(BEDT-TTF)₂X において、電子状態の理解と外場制御の可能性の探索を行った。これは、次年度計画において岩井 G、佐々木 G と協力して行う予定である電場印可下における光臨界制御への取り組みを踏まえたものである。(非公開)また TTF 錯体においては、電場印加による電子状態の変化と臨界状態について研究を行った。

a. 誘電異常を示すダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂X の電子ラマン散乱

光誘起相転移物質であり、電子誘電性の発現の可能性のある κ -(BEDT-TTF)₂X (X=Cu₂(CN)₃ および Cu[N(CN)₂]Cl) について、物質開拓グループから試料の提供を受け、電子ラマンスペクトルの測定を行った(図 3-1)。800cm⁻¹ より高エネルギー領域において、電荷移動励起による信号が観測された。これは物質開拓グループによる反射率測定の結果と整合する結果である。一方、800cm⁻¹ よりも低エネルギー領域において、ラマン散乱測定で特徴的に観測される信号を見出した。また、このラマン散乱スペクトルの偏光依存性の測定を行った。10K における結果を図 3-1 に示す。その結果、直交偏光配置において、二つの物質において特徴的なスペクトル形状の違いが見られた。

反強磁性的秩序を有する κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (κ -Cl) においては、0cm⁻¹ へ向かって散乱強度が減少する傾向を示した。一方、スピン液体状態(スピンフラストレーション)に起因して

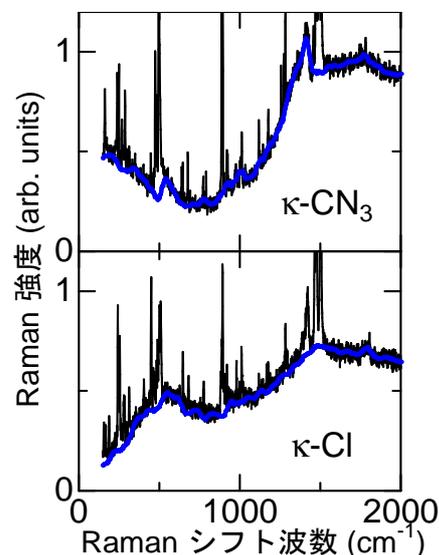


図 3-1 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ (上図) および κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (下図) のラマン散乱スペクトル

低温でも長距離磁気秩序を示さない状態)の κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ では 0cm^{-1} へ向かって強度が増大する傾向を示した。これらのスペクトルの違いは、温度変化の詳細な考察から、磁気秩序の違いによるものであると考えられる。すなわち、基底状態が反強磁性的秩序を有するかスピン液体であるかの違いがスペクトルに現れていると考えられる。これらのラマン信号の直接的な起源は2-マグノンによる散乱過程である。マグノンによるラマン散乱信号は交換相互作用やマグノンバンドの分散関係を反映する。 $\text{X}=\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ におけるラマン信号の重心位置の低波数化はスピンのプラストレーション効果によるものであると考えられる。一方、これらの物質では物質開拓グループのこれまでの研究の結果、低温領域において誘電異常が観測されており、ダイマー構造における電荷の自由度に起因したものであることが指摘されている。このダイマー内の電荷の位置の自由度とスピン状態の関係は明らかではないが、この両者に関係があるとするならば、電荷の自由度とスピンの自由度が結合し、さらにスピン液体状態ゆえのモードのソフト化を利用した新規現象の開拓が期待される。これらの現象は光に対しても応答性を示す可能性があり、臨界状態の光誘起現象として今後研究を進めていく。

4-a. 理論(高橋)グループ

理論(高橋)グループでは、電荷秩序系やダイマーモット系が実現される低次元有機伝導体などの強相関物質における、初期過程も含めた光誘起相転移のダイナミックスの理論的な解析を行ない、励起直後から光誘起相転移にいたる過程を理解するための理論的な枠組みを構築することを研究目標としている。今年度は、光誘起相転移を示す最も基本的な強相関系である一次元モット絶縁体と、岩井、佐々木、岸田グループで集中的な実験を行っているダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Xにおける光励起状態を対象に、以下の研究を行った。

(i) 一次元モット絶縁体における超高速緩和の起源

1次元モット絶縁体において、光生成された荷電キャリアが極めて高速に減少することが知られているが、これがオージェ緩和により説明可能であることを明らかにした[論文 4-1]。1次元モット絶縁体における荷電キャリアは電荷をもつがスピンをもたないホロンやダブロンであり、その物理的性質は、通常の半導体や絶縁体の荷電キャリアであるホールや励起電子のそれとは本質的に異なっている。1次元モット絶縁体におけるオージェ緩和は、2組のホロン-ダブロン対が1組の

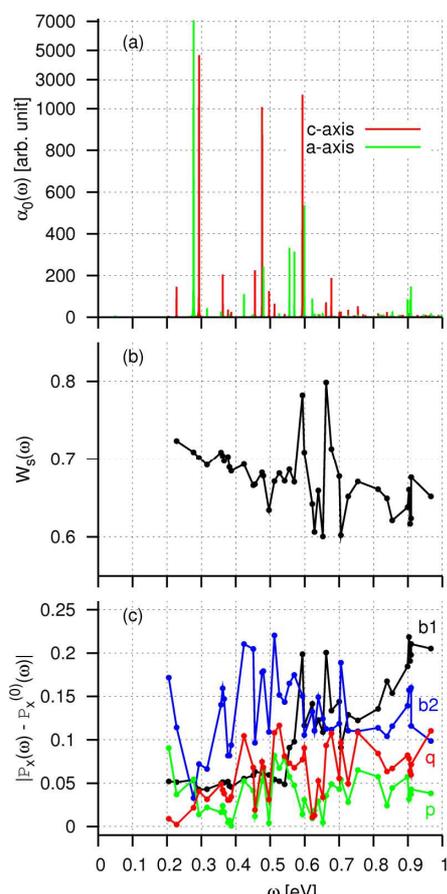


図 4-1 (a) 光吸収スペクトル $\alpha_0(\omega)$ 。(b) $\alpha(\omega)$ のピークに対応するエネルギー固有状態においてダイマーが1重占有されている確率 W_s 。(c)励起エネルギー固有状態のボンドXでのボンドオーダー p_x と基底状態のそれ $p_x^{(0)}$ との差。

対に崩壊するものであり、荷電キャリアの性質の違いから、従来のオーギュエ過程の描像とはまったく異なるものとなっている。

(ii) ダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X の光励起状態

ダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X を記述する拡張ハバードモデルにおいて、光吸収スペクトルの主要なピークに対応するエネルギー固有状態を数値的に厳密に計算し、その物理的性質を調べた[論文 4-2]。光吸収スペクトル $\alpha_0(\omega)$ 、 $\alpha_0(\omega)$ のピークに対応するエネルギー固有状態においてダイマーが 1 重占有されている確率 W_s 、ボンド X でのボンドオーダー p_x と基底状態のそれ $p^{(0)}_x$ との差を図 4-1 に示す。ダイマー間の電荷移動によるホロン-ダブロン対生成を伴うダイマー間電荷移動励起状態はきわめて幅広いバンドを形成し、バンド幅は主にホロンとダブロンの運動エネルギーの差から決まる。ダイマー内での結合軌道から反結合軌道への励起によるダイマー内励起状態のバンドの幅は、ダイマー間電荷移動励起状態のそれよりもはるかに小さい。その結果、光吸収スペクトルの低エネルギー側はダイマー間電荷移動励起状態によるものであり、高エネルギー側はダイマー間電荷移動励起状態とダイマー内励起状態が強く混成した状態によるものであることがわかった。これにより、先端光計測グループの見出した光誘起相転移のダイナミクスがパンプ光フォトンエネルギーに強く依存する実験結果の一部が説明できることがわかった。また、ダイマー内励起状態からの誘導吸収スペクトルには、モットギャップ内に多数の弱いピークがあり、これにより先端光計測グループの見出した、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ における光学伝導度のモットギャップ内成分が光励起によって増大する現象を説明できる可能性がある。

(iii) ダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X における乱れの効果の考察

ダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X を記述する拡張ハバードモデルにおいて、ダイマー間ボンド長の乱れを取り入れた場合の基底状態を数値的に厳密に計算して、乱れの効果を考察した。多数の乱れのサンプルに対して、ダイマー内電気双極子モーメントの **b** 軸方向成分の和 $P(\mathbf{b})$ と **c** 軸方向成分の和 $P(\mathbf{c})$ を求め、これらの多数のサンプルに対する分布がダイマー間クーロン相互作用に対してどのように変化するかを調べた。 $P(\mathbf{b})$ と $P(\mathbf{c})$ の分布はダイマー間クーロン相互作用エネルギーに強く依存する。狭いクロスオーバー領域を除けば $P(\mathbf{b})$ と $P(\mathbf{c})$ のどちらかが他方よりもはるかに幅広く分布すること、さらに、ダイマーモット絶縁体と金属状態の相境界付近では、より幅広く分布した $P(\mathbf{b})$ もしくは $P(\mathbf{c})$ の分布に正負ふたつのピークがあることがわかった。このことは、ダイマー内電気双極子モーメントがそろい、その結果強誘電ドメイン生成が生成されることを意味している。これにより、物質開拓グループが κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ において発見した誘電異常の問題が説明できる可能性がある。さらに、乱れによって誘起された強誘電状態において、光吸収スペクトルを計算し、モットギャップ内に多数のピークが存在し、これらの主要なものは、ダイマー内電気双極子モーメントの集団運動によることを明らかにした。これにより、先端光計測グループの見出した、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ における光学伝導度のモットギャップ内成分の特異な振る舞いを明らかにできる可能性がある。

4-b. 理論(妹尾)グループ

理論(妹尾)グループでは、代表的な光誘起相転移物質やその類縁物質において、次年度以降に予定している光誘起相に対する取り組みを踏まえて、基底電子相の精密解析を行っている。

擬 1 次元 TMTTF₂X の温度圧力相図

擬 1 次元 TMTTF₂X の温度圧力相図において近年議論されている特異な低温磁気状態の圧力依存性について、異方性を取りこんだ 2 次元拡張ハバードモデルに対する厳密対角化法による数値計算を行った。その結果、電荷秩序により局在スピン間の結合がより 2 次元的になり、有効超交換相互作用の次元性クロスオーバーが起き、スピンパイエルス状態が不安定化し反強磁性状態が安定化する機構を見つけ、この成果を論文として発表した[論文 4-4]。

擬 1 次元中性-イオン性転移の温度相図

一方で、同様の擬 1 次元構造を持つ、以前よりよく知られた中性イオン性転移系に対しても、モンテカルロ法による精密な有限温度物性の計算を行った。その結果、一般的によく用いられてきた有効モデルの相図(図 4-2)と、実験相図と単純には相容れることが困難であることを初めて示した。すなわち、実験で観測される、高温で中性相から低温でイオン性相に温度転移するパラメータ領域がなく、これはスピン状態のエントロピーを考慮すると理論的には自然な結果である。実験とのより詳細な比較によるモデルの再構築が迫られている。

多軌道分子性導体の有効モデル化と電子状態

また、多軌道がフェルミエネルギー近傍に寄与する新規の分子性導体に対する有効モデル化とその解析を進めた。そのうち単一成分分子性導体においてはπ電子と d 電子の混成が強く、物質間の系統性はその混成の割合によって整理できることを提示し、その磁性状態も混成によって多様となりうることを示した。一方 Pd(dmit)₂ 塩においては HOMO-LUMO の混成により分子上の電子密度の偏りが顕著となる結果を得て、実験による観測を提案した。

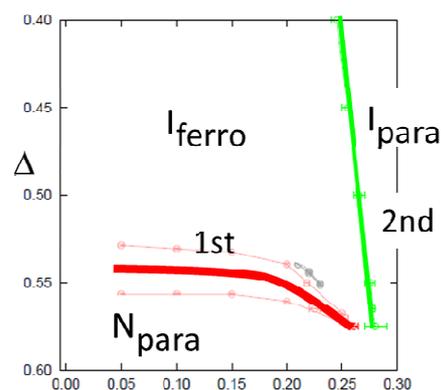


図 4-2 中性イオン性転移系の理論有限温度相図。N_{para}, I_{para}, I_{ferro} は中性常誘電相、イオン性常誘電相、イオン性強誘電相を表す。Δはドナーとアクセプターの有効ポテンシャル差。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1-1. H. Itoh, K.Itoh, K.Anjyo, H.Nakaya, H.Akahama, D.Ohishi, S.Saito, T.Kambe, S.Ishihara, N. Ikeda, S.Iwai, “Ultrafast melting of charge ordering in LuFe₂O₄ probed by terahertz spectroscopy”, Journal of Luminescence, 2011

(DOI:10.1016/j.jlumin.2011.12.051)

2-1. T. Sasaki, H. Oizumi, Y. Honda, N. Yoneyama and N. Kobayashi,
“Suppression of Superconductivity by Nonmagnetic Disorder in Organic
Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂”, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 104703-1-10, 2011
(DOI: 10.1143/JPSJ.80.104703)

2-2. T. Sasaki, K. Sano, H. Sugawara, N. Yoneyama and N. Kobayashi.
“Influence of randomness on the Mott transition in κ -(BEDT-TTF)₂X”, Phys. Status
Solidi B, 2012, (DOI:10.1002/pssb.201100614),(in press)

4-1. M. Segawa, A. Takahashi, H. Gomi, and M. Aihara, “Auger Recombination of
Photogenerated Charges in One-Dimensional Mott Insulators”, J. Phys. Soc. Jpn. **80**,
084721, 2011 (DOI:10.1143/JPSJ.80.084721)

4-2. T. Tatsumi, H. Gomi, A. Takahashi, Y. Hirao, and M. Aihara, “Photoexcited States
in Dimer Mott Insulators κ -(BEDT-TTF)₂X”, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 034712, 2012
(DOI:10.1143/JPSJ.81.034712)

4-3. H. Yoshioka, H. Seo, and Y. Otsuka: “Incommensurate Antiferromagnetic
Insulating State in (MDT-TS)(AuI₂)_x”, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 123702, 2011 (DOI:
10.1143/JPSJ.80.123702)

4-4. H. Yoshimi, H. Seo, S. Ishibashi, and S. E. Brown: “Tuning the magnetic
dimensionality by charge ordering in the molecular TMTTF salts”, Phys. Rev. Lett. **108**
096402, 2012 (DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.096402)

4-5. Y. Otsuka, H. Seo, K. Yoshimi, and T. Kato: “Finite temperature neutral-ionic
transition and lattice dimerization in charge-transfer complexes: QMCstudy”, Physica
B, (DOI: 10.1016/j.physb.2012.01.031), in press (available on-line)

4-6. K. Yoshimi, H. Seo, S. Ishibashi, and S. E. Brown, “Spin frustration, charge
ordering, and enhanced antiferromagnetism in TMTTF₂SbF₆”, Physica B,
(DOI: 10.1016/j.physb.2012.01.029), in press (available on-line)

(3-2) 知財出願

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)