

論文内容の要旨

低次元モット絶縁体の 光励起状態と非線形光学応答に関する研究

小野 円佳

1. 研究の背景と概要

一次元銅酸化物(Sr_2CuO_3 , Ca_2CuO_3)や、ハロゲン架橋ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{X}]Y_2$; ($X, Y =$ (Br, Br), (Cl, Cl), (Cl, NO_3), $\text{chxn} = \text{cyclohexanediamine}$) は、Cu や Ni の d 電子間のクーロン反発に起因するギャップを持つ一次元モット絶縁体である。最近、これらの物質を対象に電場変調反射分光測定が行われ、非常に大きな非線形光学応答が観測された。また時期を同じくして、一次元銅酸化物においてポンププローブ分光測定が行われ、光励起状態が極めて高速に緩和することが報告された。巨大かつ高速の非線形光学応答を示す材料は、大容量・高速光通信や光信号処理に必要な超高速スイッチなどの全光型の光デバイスを作製するために不可欠である。このような非線形光学材料として、一次元モット絶縁体は有望であると考えられる。上記の二つの分光測定から、一次元モット絶縁体の光励起状態には、線形吸収で観測される一光子遷移許容の状態のほかに、この状態にほぼ縮退した一光子遷移禁制な状態（線形吸収では観測されない二光子励起状態）が存在し、これら二つの状態間の遷移双極子モーメントが大きいために、非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が増大することが示唆された。しかし、これらの測定結果は、実励起を伴うインコヒーレントな遷移過程に影響される可能性がある。従って非共鳴なエネルギー領域で励起を行い、光学過程のみによって定義される $\chi^{(3)}$ が増強されることを確認する必要がある。また、 $\chi^{(3)}$ の増強機構を理解し、非線形光学材料としての物質設計指針を打ち立てるためには、一次元モット絶縁体における光励起状態の性質を詳細に解明することが重要である。

そこで、本研究では、反射、発光、ラマン散乱、光伝導などの定常分光測定を始め、第三高

調波発生、電場変調分光や、時間分解発光、ポンププローブ分光などの測定を行って一次元モット絶縁体の光励起状態の性質を詳しく調べ、その全体像を明らかにした。更にこれらの知見を基に、非線形光学材料を設計するための指針を検討した。以下に、本論文の主な内容を具体的に示す。

2. 実験結果と考察

2.1 第三高調波発生法を用いた一次元モット絶縁体の $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ スペクトルの測定

第三高調波発生(Third Harmonic Generation: THG)法とは、周波数 ω の光に対する周波数 3ω の光の発生効率から物質の $\chi^{(3)}$ を求める方法である。対象とする物質の三倍波の発生効率を石英などの標準試料のそれと比較することにより、 $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ の定量的な評価が可能である。THGは、励起光のエネルギーが光学ギャップより遥かに低いため、実励起過程に影響されない。一次元銅酸化物(薄膜試料)には透過型THG法を、ハロゲン架橋ニッケル錯体(以下ではNi-X-Yと略)(単結晶試料)には、反射型THG法を用いた。反射型THG法を用いた

$|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ スペクトルの測定例はこれまで皆無である。そこで、反射方向の三倍波強度を見積もる方法や標準試料と比較して $\chi^{(3)}$ の絶対値を求める方法を検討し、測定を行った。図1に、 Sr_2CuO_3 及び Ni-Br-Br の $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ スペクトルと誘電率の虚部 ε_2 スペクトルを示した。 ε_2 スペクトルのピークは、それぞれ酸素から銅、臭素からニッケルへの電荷移動(CT)励起によるものである。 Sr_2CuO_3 の $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ スペクトルには、ピークAとその高エネルギー側に肩状の構造Bが見られた。Aのエネルギーの三倍に一光子遷移許容な奇の状態 $|1\rangle(E_1=1.8\text{eV})$ と、Bのエネルギーの二倍に一光子遷移禁制な偶の状態 $|2\rangle(E_2=1.7\text{eV})$ を仮定して、基底状態 $|0\rangle$ を含む三準位モデルを用いてフィッティングを行った。計算結果は実験結果の特徴を良く再現した。また、状態間の遷移双極子モーメント $\mu_{12}=\langle 1|x|2\rangle$ は、 $\mu_{01}=\langle 0|x|1\rangle$ の10倍以上と非常に大きいことがわかった。これらの結果は電場変調分光から得られる結果と良く整合している。 Ca_2CuO_3 についても同様の結果が得られた。

一方、 Ni-Br-Br の $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ スペクトルには、鋭いピーク(A)と肩状の構造(X)、ならかなピーク(B)が観測された。 Ni-Br-Br では、三準位モデルは実験結果を再現しないこと

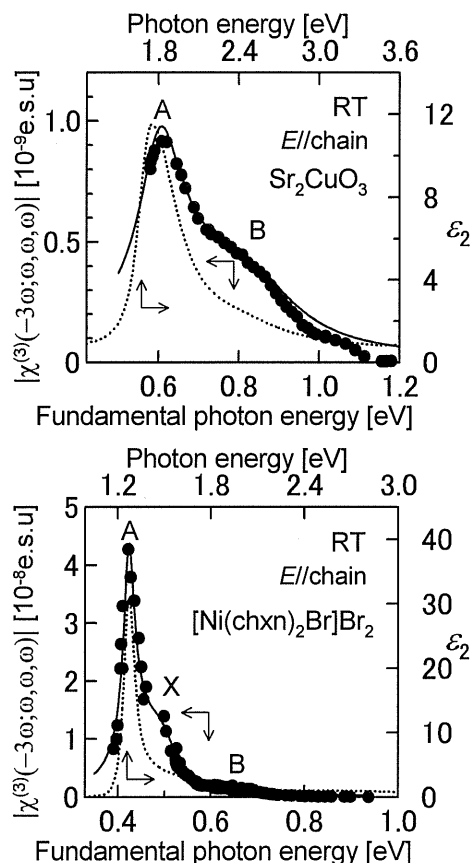


図1 Sr_2CuO_3 (上図)及び $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (下図)の $|\chi^{(3)}|$ スペクトル(●)と ε_2 スペクトル(点線)。実線はそれぞれ三準位(上)、四準位(下)を仮定したモデルによる計算結果。

が分かった。そこで構造 A と X を、それぞれ奇の CT 励起状態 $|1\rangle$ ($E_1=1.27\text{eV}$) と $|3\rangle$ ($E_3=1.5\text{eV}$) への三光子共鳴と考え、構造 B を偶の状態 $|2\rangle$ ($E_2=1.28\text{eV}$) への二光子共鳴と考える四準位モデルを仮定したところ、実験結果は良く再現された。 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の状態はほぼ縮退しており、状態間の遷移双極子モーメント μ_{12} は μ_{01} の 20 倍近い非常に大きい値であった。Ni-Cl-Cl や Ni-Cl-NO₃ の $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ スペクトルも、同様な四準位モデルによって再現できることがわかった。これらについても、 μ_{12}/μ_{01} は 10 以上の大きい値となった。

図 2 は得られた $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ の最大値を他の一次元物質のそれを比較したものである。一次元モット絶縁体の $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ の値は、共役系ポリマーを始めとするパイレックス絶縁体やバンド絶縁体のポリシランと比べても大きいことがわかった。

2.2 一次元モット絶縁体の線形光学スペクトル

一次元銅酸化物の非線形光学スペクトルを再現するには三準位モデル、ニッケル錯体では四準位モデルを仮定する必要がある。この違いは、一次元モット絶縁体における励起子効果の違いを反映していることを光伝導励起スペクトル(図 3)の測定から明らかにした。Ni-Cl-NO₃ では、吸収ピーク付近を励起した時の光キャリアの生成効率は極めて小さい。逆に Ca₂CuO₃ では、キャリアが解離する効率は CT ピークで飽和する。これは次のように解釈できる。Ni-Cl-NO₃ では、励起子的な束縛状態が出来ており、その束縛状態に振動子強度が集中することによって CT ピークが形成されている。一方、Ca₂CuO₃ では、励起子的な効果は弱く、 ε_2 スペクトルは連続的な状態に支配されている。ニッケル錯体のスペクトル幅が銅酸化物のそれより小さいのは、このような振動子強度の集中が主たる原因であると考えられる(電子格子相互作用もスペクトル幅を決定する重要な要因の一つである。詳しくは本論文を参照)。ニッケル錯体の $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の状態は、励起子的な状態である可能性が高い。しかし $|3\rangle$ の状態は、光伝導スペクトル、緩和定数、極低温の電場変調スペクトルを加味した結果、連続状態であることがわかった。また、励起子効果が小さい一次元銅酸化物においては、 $|1\rangle$ や $|2\rangle$ の状態は多数の励起準位の重心を表すと考えられる。

3. 結論

一次元モット絶縁体では、縮退した奇と偶の CT 励起状態が存在する。 μ_{12} の増強は、これ

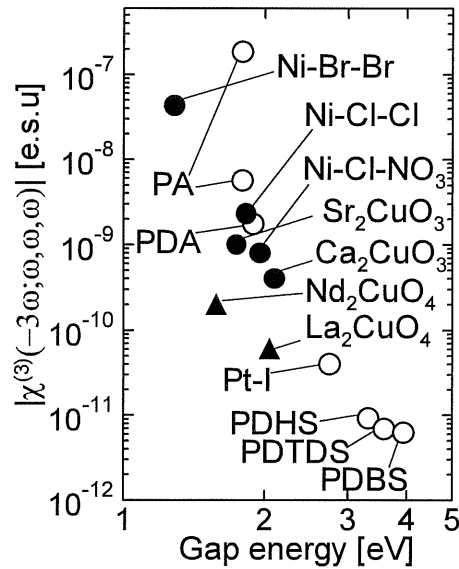


図 2 各物質の $|\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)|$ の最大値. ●: 一次元モット絶縁体 ▲は本研究で求めた二次元銅酸化物の値. ○: その他の一次元物質 Pt-I, [Pt(en)₂][Pt(en)₂I₂](ClO₄)₄: PA, polyacetylene: PDA, polydiacetylene PDHS, Polydihexylsilane: PDTDS, polydi-tetradecylsilane: PDBS, polydibutylsilane

らの波動関数の広がりがほぼ等しくなることから生ずると考えられる。 $\chi^{(3)}$ は μ_{01} や μ_{12} の増加関数であるため、 μ_{12} の増強に伴い $\chi^{(3)}$ が増大する。 このような $\chi^{(3)}$ の増強機構は、一次元モット絶縁体一般に成り立つ機構であると期待される。 図2に示したパイエルス絶縁体やバンド絶縁体では、奇と偶の励起子準位が分裂しており ($E_2 - E_1 > 0.2\text{eV}$)、 μ_{12}/μ_{01} は3程度であることが知られている。 これらの一次元系では、最低励起子の波動関数が原点近傍に集中し、第二励起子のものと広がりが大きく異なるため、 μ_{01} は増大し、 μ_{12} は大きくならない。 これに対して、一次元モット絶縁体では、奇の最低励起状態の波動関数は原点で節をとり、同じく原点が節となる偶の状態と縮退する。 この節の影響により、一次元モット絶縁体では μ_{12} は増強されるものの、束縛エネルギーの大きい最低励起子状態は存在しにくく、 μ_{01} はそれほど大きくならない可能性が高い。 実際に、一次元モット絶縁体の励起状態では、連続状態から成る Ca_2CuO_3 から、励起子が比較的安定に存在できる Ni-Cl-NO_3 へとクロスオーバーが生じていた。 そして、励起子が存在するニッケル錯体においても、非線形光学スペクトル形状はその高エネルギー側の連続状態に強く影響されていた。

応用的側面を考えると、 $\chi^{(3)}$ の増大だけでなく吸収を抑制することも重要である。 実際に応用する場合には、ギャップ内のエネルギーにおいて非線形光学効果を使うため、吸収スペクトルを先鋭化し、ギャップ内の実励起をできるだけ抑制することが必要となる。 それにはニッケル錯体のように励起子的状態が安定な物質を探索することが有効である。 ここで、強相関極限の単一バンド拡張ハバードモデルにおける最低励起状態は、隣接する金属サイトの電子・正孔間のクーロン相互作用 V と、隣接サイトへの飛び移り積分 t の比 (V/t) をパラメータとして、 $V/2t > 1$ では励起子的、 $V/2t < 1$ では連続的になることが知られている。 この計算結果を実験結果と組み合わせて考えると、ニッケル錯体では $V/t \geq 2$ 、一次元銅酸化物では $V/t \leq 2$ が成り立っていると考えられる。 μ_{01} と μ_{12} は t の増加関数であることを考慮すると、より良い非線形光学材料を設計するためには、 $V/t \geq 2$ を保ちつつ t を増強することが重要であると考えられる。

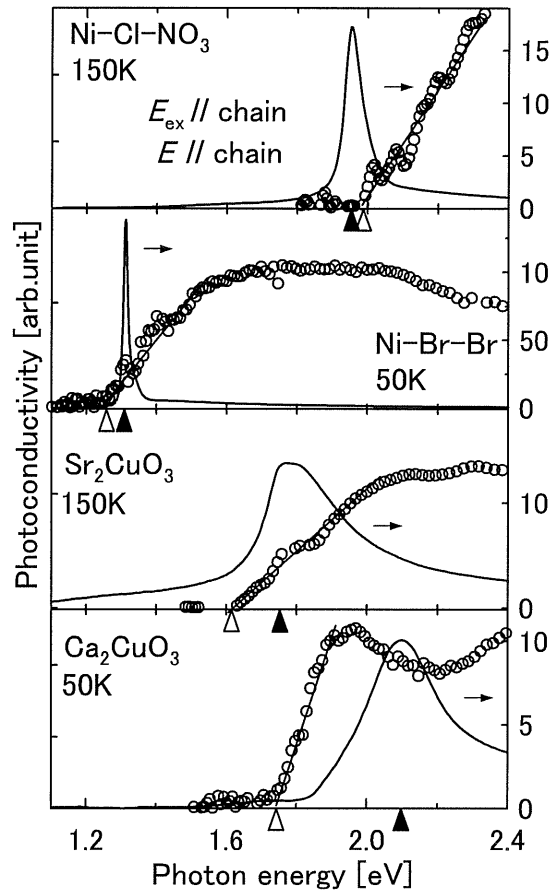


図3 一次元モット絶縁体の ϵ_2 スペクトル (実線) と光伝導励起スペクトル (○). ▲, △はそれぞれのピークと立ち上がりのエネルギーを示す。