

論文の内容の要旨

論文題目

強相関電子系における光誘起相転移の超高速ダイナミクス

氏 名 上村 紘崇

近年、固体に光を照射することで物性を大きく変化させる「光誘起相転移」と呼ばれる現象が盛んに研究されている。例えば、絶縁体から金属への転移や反強磁性相から強磁性相への転移、あるいは、中性結晶からイオン性結晶への変化など多様な光誘起相転移が見出されている。このような物性制御を高速かつ高効率に行うことができれば、超高速光スイッチや光メモリなどの光機能性素子の実現に繋がることも期待される。超高速かつ高効率な光誘起相転移の舞台として注目されている系の一つが、本研究が対象とする強相関電子系である。強相関電子系では、電子間のクーロン相互作用が電子物性に関して支配的な役割を担う。このような系で光による電子励起を行うと、その効果は電子間相互作用を介して多数の電子に及ぶことになる。その結果、光誘起モット絶縁体-金属転移のような劇的な物性変化が現れる。他にも、低次元系のように電子格子相互作用が大きい系では、電子状態の変化が構造変化を誘起する。マンガンやコバルトの遷移金属化合物のように電子状態とスピン系の相関が強い系では、光励起が磁性の変化に繋がる。

光誘起相転移の研究が発展してきている背景に、パルスレーザー技術の発達が挙げられる。光誘起相転移では、光励起をきっかけに電子状態、原子、分子の位置などが変化していく。そのダイナミクスを明らかにすることは、光誘起相転移の機構解明に必要不可欠である。ところで、固体中で電子の移動に要する時間をトランスファーエネルギーから見積もると、有機分子性結晶では 20 フェムト秒 (fs) 以内、遷移金属酸化物では 8 fs 以内となる。原子や分子の移動は、格子振動の周期から見積もると、それぞれ 20 fs~300 fs、300 fs~10 ps となる。したがって、光誘起相転移の超高速ダイナミクスを明らかにするには、フェムト秒の

時間分解能で物性変化を調べる必要がある。近年、100 fs パルスレーザーでは、中赤外領域から近紫外領域まで連続的に波長を変化させることが可能となった。これによって、過渡的な電子状態についての分光学的情報を約 180 fs の時間分解能で広帯域にわたって得ることができる。また、可視-近赤外領域では、サブ 30 fs のレーザーパルスが容易に得られるようになり、原子、分子の超高速ダイナミクスを測定することも可能になっている。

本研究では、このようなフェムト秒過渡分光測定を用いて有機分子性結晶や遷移金属酸化物等の強相関電子系における光誘起超高速ダイナミクスを調べた。具体的には、(1) 有機電荷移動錯体アルカリ-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) における光誘起スピンパイエルス相融解、(2) モット絶縁体におけるキャリアダイナミクス、(3) 有機電荷移動錯体 tetrathiafulvalene (TTF) - *p*-chloranil (CA) における光誘起中性-イオン性転移、及び、(4) ペロフスカイト型マンガン酸化物における光誘起電荷秩序融解を扱った。本学位論文では、第 1 章で研究の背景、第 2 章で実験手法を説明する。第 3 章から第 6 章で(1)から(4)の各研究についてそれぞれ詳述し、第 7 章で全体をまとめる。本要旨では、第 3 章から第 6 章についてその概要を以下に記す。

第 3 章では、有機電荷移動錯体アルカリ-TCNQ における光誘起スピンパイエルス (SP) 相融解に関する結果を述べる。アルカリ-TCNQ では、TCNQ 分子の π 電子が half-filled の擬一次元電子系を形成し、 π 軌道の大きなオンサイトクーロン反発のためモット絶縁体となる。また低温では、SP 機構によって TCNQ 分子が二量体化する。先行研究により、アルカリ-TCNQ の SP 相にレーザーパルスを照射すると二量体分子変位の減少、すなわち SP 相の融解が起こることが明らかにされていた。しかし、①SP 相の融解に伴って分子がどのように変位するのか、②光誘起 SP 相融解の効率がどのように決定されるか、という点は明らかにされていなかった。そこで、①に関して、時間分解能約 30 fs の測定により超高速分子ダイナミクスを調べた。その結果、例えば K-TCNQ では、SP 相の不安定化に伴って 7 種類の分子変位モードが誘起されることがわかった。②に関して、光誘起 SP 相融解ダイナミクスの温度依存性や励起密度依存性を調べた。その結果、SP 相の一次的な性質や一次元鎖間の相互作用が光誘起 SP 相融解の効率に影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、分子変位ダイナミクスを精密に測定することにより、Na-TCNQ では、高密度励起によって二量体変位が完全に消失することを明らかにした。

第 4 章では、一次元モット絶縁体における光キャリアのダイナミクスに関する結果を述べる。一次元系に特有の性質として、電荷の移動にスピン状態の変化を伴わない、スピン-電荷分離が挙げられる。この性質のため、一次元モット絶縁体にドープしたキャリアは、ドルーデ的に振る舞うことが期待される。その一方で、擬一次元系では電子格子相互作用が電子状態に大きな影響を及ぼす。特に、キャリアに対しては、格子変形によってキャリアを局在化させるポーラロン効果が働く。したがって、一次元モット絶縁体に光キャリアをドープした場合には、スピン-電荷分離の性質からドルーデ的な振る舞いが期待される一方で、電子格子相互作用による局在化が起こる可能性がある。そこで本研究では、光キャリアの性質を電子格子相互作用の大きさが異なる三種類の有機一次元モット絶縁体について調べ、系統的に比較した。その結果、電子格子相互作用が大きいほどポーラロンとして局在化することが実験的に明らかになった。また、電子格子相互作用はポーラロン効果以外にも、パイエルス機構やスピンパイエルス機構を通じて、アルカリ-TCNQ における二量体化のように格子変

形を引き起こす。このような格子変形によって一様格子から変化すると、キャリアの性質、特にスピン—電荷分離に関わる性質が変化することが期待される。そこで、Rb-TCNQ(II)の高温相と低温相、すなわち、一様格子相と二量体格子相で光キャリアの性質がどのように異なるかを調べた。その結果、ポーラロンによるミッドギャップ吸収が二量体化によって二つに分かれることを発見した。二つの励起の性質を詳細に調べた結果、高エネルギー側の励起は、スピンと電荷が結合した励起、すなわち、電荷移動にスピン系の変化を伴う励起であることが明らかになった。このことは、格子の二量体化によって、スピン—電荷分離の性質が破れたことを示している。

第5章では、有機電荷移動錯体 TTF-CA における光誘起中性—イオン性転移の超高速ダイナミクスについて述べる。TTF-CA は、電子ドナーの TTF とアクセプターの CA からなる電荷移動錯体である。転移温度 81 K より高温では、TTF から CA にほとんど電子が移動していない中性相となり、低温では、TTF から CA に電子が移動したイオン性相になる。イオン性相では、各分子に電子（スピン）が一つずつ存在するため、スピンパイエルス機構により二量体化する。中性—イオン性転移では、TTF から CA への電荷移動量の変化、価数の違いによる分子形状の変化、スピンパイエルス機構による分子変位、など様々な自由度が変化する。先行研究では、時間分解能 180 fs の時間分解分光測定により、光照射によって中性相とイオン性相の間で転移が起こることが明らかにされていた。しかし、180 fs の時間分解能は、電荷移動（約 20 fs）や分子変形（20 fs～300 fs）のダイナミクスを測定するには不十分であった。そこで、本研究では、時間分解能約 20 fs の測定を行い、光誘起中性—イオン性転移の超高速ダイナミクスを明らかにすることを試みた。その結果、初期過程が電子的な過程であることが明らかになった。また、分子変形・分子変位ダイナミクスを精密に検出することに成功し、光誘起中性—イオン性転移における複雑な電荷—格子結合ダイナミクスを明らかにした。

第6章では、ペロフスカイト型マンガン酸化物 $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($x \sim 0.5$) における光誘起電荷秩序融解の超高速ダイナミクスについて述べる。この物質では、Mn の平均価数が約 3.5 であり、低温で Mn^{3+} と Mn^{4+} が整列した電荷秩序（CO）相となる。光照射によって CO 相が融解する現象は、これまでも数多くの系で研究されてきた。しかし、中赤外領域までの分光学的情報とサブ 50 fs の超高速ダイナミクスの両方が調べられている系は少ない。そこで本研究では、 $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ 単結晶について時間分解能 180 fs の時間分解スペクトロスコピーによって光誘起相の電子状態を調べ、時間分解能約 40 fs の測定により光誘起 CO 融解の超高速ダイナミクスを調べた。その結果、光励起直後、電子的に電荷秩序が融解した後、CO 相と強く結合している Jahn-Teller 型の酸素変位が誘起されることが明らかになった。さらに、CO 相における電子構造の異方性が、光照射による融解だけではなく、回復過程でも減少していくことが明らかになった。

以上のように、フェムト秒過渡分光測定によって電荷・格子の超高速ダイナミクスを実時間観測することに成功し、様々な光誘起相転移ダイナミクスを明らかにした。また、その光誘起ダイナミクスを通じて、各物質の物性を支配している相互作用を明らかにした。このような相互作用は、静的な状態で検出することは困難だが、光によって誘起された過渡的な状態で顕在化し、直接検出することが可能となる。