

研究会報告

研究会番号：YITP-W-09-19

研究会「相関電子系における光誘起現象」報告

開催日時：2009年12月10日～2009年12月11日

開催場所：京都大学基礎物理学研究所 パナソニック国際交流ホール

参加者数：43名

[研究会の目的・趣旨]

近年の時間分解分光学の発展によって、様々な光誘起現象がリアルタイムで観測されるようになってきた。とりわけ電子間や電子格子間の相互作用の微妙なバランスによって、多様な電子相を持つ有機導体や酸化物などの相関電子系においては、相互作用に由来した光誘起協力現象や超高速な電子状態変化が調べられている。

こうした相関電子系における光誘起現象に対しては国内の研究者の寄与が大きいですが、最近では国際的に研究が広がってきた。初期は実験研究においても理論研究においても、こうした現象の発見や再現そのものが話題になっていた。しかし現在ではこれらの発見機構を、現実的な電子模型や電子格子模型を使って詳細に議論できる段階に来ている。

議論されているテーマとして、モット絶縁体における光励起状態の超高速緩和、異なる種類の絶縁体から金属への転移、非磁性から常磁性あるいは強磁性への転移、強誘電と常誘電やイオン性と中性の間のスイッチングなどがある。理論的にも統計性が支配する長時間の確率的挙動から、相互作用の特性が支配する光励起直後の時間発展が議論され、現象の次元性や時間スケールに応じた方法が用いられてきた。

そこで相関電子系の光誘起現象の理論研究と実験研究の現状を概観するとともに、異なる物質群における現象の関連性を検討する。そして、電荷・スピン・格子系の非平衡ダイナミクスの基礎から、超高速光スイッチングなどの応用の可能性まで、今後の展開を議論する。

[研究会の内容]

研究会では、30分講演13件、25分講演2件、20分講演1件の計16件の講演が二日間にわたって行われた。遍歴電子系における光誘起相転移を中心に、光ドーピングしたキャリアの緩和や界面を通じた輸送、光誘起ホール効果などが議論された。有機導体/電荷移動錯体や遷移金属酸化物を主にして、電子伝導性が1次元的なもの、2次元的なもの、3次元的なものなど、スピン・電荷・軌道・格子の自由度の絡み方が異なる多くの相関電子系が取り上げられた。光誘起相転移に関して、モット絶縁体/電荷秩序絶縁体-金属転移、中性イオン性転移、絶縁体金属転移を伴うスピン状態転移、電荷/軌道秩序の融解、および強磁性/強誘電性の発見/消失などが議論された。討論は活発でそれぞれ多数の質疑応答がなされ、スケジュールは常に遅れ気味で、休憩時間がかなり減ってしまった。20代から40代まで、研究

の最前線に立つ人が講演をしたが、参加者には物理学だけでなく化学や工学を背景に持つ人、多くの学生や、複数の名誉教授などがおり、非常に幅広い討論が異なる視点からなされた。この研究会は次世代スーパーコンピュータプロジェクトのナノ分野グランドチャレンジ研究開発における物性科学ワーキンググループの連続研究会としても開かれた。4週間前の行政刷新会議WGによる事業仕分けでの評価もあり、関連する情報交換がなされた。

以下に研究会の内容について簡単にまとめる。岡本（東大新領域）は1次元および2次元のモット絶縁体から金属への転移をとりあげた。1次元では光誘起スペクトルやキャリアの緩和などを電子格子相互作用の強さに応じて系統的に示し、スピン・電荷分離やポーロン形成の観点から整理した。2次元では電子ドーパされやすい銅酸化物と正孔ドーパされやすい銅酸化物それぞれについて、光誘起スペクトルにおける電子成分と正孔成分の寄与や電子格子相互作用の影響を示した。石田（東大物性研）は時間分解角度分解光電子分光によりビスマス 2212 系銅酸化物の超伝導ギャップと準粒子群速度の超高速応答を扱った。当該の実験手法はドイツのグループと物性研の辛グループなど限られているが、独自の手法で高いエネルギー・角度分解能で励起電子状態を測定している。フェルミ準位近傍の準粒子励起の群速度が遅くなる現象を理解するために、光励起して電子温度が格子温度より高い初期過程に注目した。1ピコ秒以下で群速度の低速化が抑制され（準粒子が過渡的に加速され）、特有の波数で超伝導ギャップが埋まり、その起源を議論した。

遠山（京大基研）はモット・ギャップを超えた光励起状態の特徴と光照射後の緩和過程を議論するために、格子系と結合した1次元モット絶縁体を動的密度行列繰り込み群により厳密に解いた。1次元でのスピン・電荷分離、励起子ピーク分裂、光照射後の励起状態ダイナミクスに対しフォノンがいかに関与するかを示した。特にスピン自由度の励起ダイナミクスが電子格子相互作用により大きく影響される。さらに Sr_2CuO_3 などの1次元モット絶縁体の実験結果との対応を議論した。高橋（奈良先端大）は α 型および κ 型の BEDT-TTF 塩における光励起状態についてクラスターの厳密な波動関数とダイナミクスから議論した。 α 型 BEDT-TTF 塩は照射前に電荷秩序絶縁体であり、光励起状態は励起エネルギーに依存して大きく変わる。低エネルギー領域では電荷秩序状態的で、単一エネルギー固有状態によるピークが散在する。高エネルギー領域では電荷分布がほぼ均一で、多くの状態の寄与により光吸収スペクトルはブロードになる。 κ 型 BEDT-TTF 塩は照射前にモット絶縁体である。二量体間のトランスファー積分の比に依存して、反強磁性の場合と常磁性の場合があり、どちらにも極低エネルギー励起で二量体内の電荷移動により分極のそろった状態が存在する。

腰原（東工大フロンティア）は光励起によって特異的に生ずる相を実験的にどのように検出するのか、さらに超短パルス技術を用いていかに積極的に制御するか、方法論を中心に議論した。実際の物質/観測例として、STO(011)薄膜上の $(\text{Nd}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ の超格子観測による光誘起の新しい電荷/軌道秩序、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ の光誘起金属ドメインの超音速伝播、チタン酸ペロブスカイトの新しい電荷移動型強誘電状態、ミオグロビン中の一酸化炭素分子の

光誘起移動過程などを挙げた。小川（東大先端研）は強相関電子系界面の時間分解非線形磁気光学分光の観測例を紹介した。共に反強磁性絶縁体である LaMnO_3 (A型)と SrMnO_3 (G型)界面ではスピン/軌道の再構成による強磁性金属状態が報告され、2次元ハーフメタルの可能性が既に指摘されており、単一界面において界面ダイポールやトロイダルモーメントの向きがわかっている。ポンプ光による励起後、光第2高調波(SHG)で見た電子/格子系は10 ps程度で緩和し、軌道秩序状態の回復を反映する。磁気光学Kerr回転(NMOKE)で見た界面スピン系は異なった時間応答を示し、100 ps程度まで磁化が緩やかに減少した後、1 ns程度と遅く回復する。矢田（産総研）は SrTiO_3 とマンガン酸化物のヘテロ接合を用いた後者への光キャリア(正孔)注入と磁化制御を議論した。相図で正孔濃度増加により強磁性絶縁体から強磁性金属へ転移し磁化の増大する $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ では、紫外光励起により磁化が高速に増大した後で徐々に減少することがKerr回転角変化の測定からわかった。増大は正孔注入のため、減少は引き続き注入される電子と正孔の再結合で生じるマグノンと熱による。一方、相図で正孔濃度増加により強磁性金属から電荷秩序絶縁体へ転移し磁化の減少する $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ では、光励起後に磁化が減少する。

岩野（物構研）は放射光を用いた光誘起相転移研究への理論的取り組みを紹介した。放射光によるドメイン励起の直接観測の可能性として、中性イオン性転移するTTF-CAを対象に、ドメインの重心と広がり起因する励起状態と分散を非弾性X線散乱と角度分解光電子分光で見ることを提唱した。また時間分解X線構造解析を念頭に置き、 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の光励起構造緩和を議論するための第一原理計算例を示した。上村（東大新領域）は光誘起中性イオン性転移における超高速電子・格子ダイナミクスを議論した。そこでは電荷移動過程に引き続いて二量体格子変位が誘起されると予想されてきたが、時間分解能を200fsから20fsに上げることで新たに見えることを整理した。TTF-CAでは二量体化に対応する分子間振動モードに加えてTTFとCAの分子内振動モードが観測される。これらに対応する分子変形が電荷移動量を変調してイオン性状態を安定化することがわかった。量子常誘電性を示す $\text{DMTTF-(2,6)QBr}_2\text{Cl}_2$ では光誘起イオン性ドメインの広い範囲で位相のそろった二量体格子変位が生まれ、巨大コヒーレント振動が起こることがわかった。

石原（東北大理）は多自由度相関電子系における光誘起現象の理論を、具体的には電荷スピン結合系とスピン状態転移系で展開した。拡張された二重交換モデルにより局在スピンと結合した遍歴電子系を扱い、光照射によるギャップ内の状態生成とそのバンド幅の時間変化、および反強磁性スピン相関減少との対応を示した。マクロな磁化の変化はずっと長い時間を要する。ペロブスカイト型コバルト酸化物を念頭に置いた二軌道ハバード模型の有効模型解析により、結晶場分裂とフント結合が競合する2つの絶縁相の境界で高スピンと低スピンの状態が共存し、相境界近傍の低スピン相で光誘起スピン転移が起こることを示した。前島（筑波大数物）は LaVO_3 を念頭に置いて、二軌道ハバード模型の光誘起ダイナミクスを議論した。この物質の擬1次元性、 t_{2g} 軌道の位置関係、ヤーン・テラー・フォノンを考慮した模型の時間変化を解析し、光学伝導度スペクトルに特徴的なコヒーレント振動

が電荷移動遷移に対応するエネルギーで観測されること、さらにそれがラマン過程による軌道波状態の生成によることを示した。

板谷(東大物性研)は国内外の共同研究により10フェムト秒分光で探った(EDO-TTF)₂PF₆の超高速光誘起相転移を議論した。分子内遷移と電荷移動遷移が混ざるエネルギー領域の光励起により、インパルス・ラマン過程で1500cm⁻¹(周期20fs)の分子内C=C振動が励起されること、電荷移動遷移に相当する反射では励起後50fs経った後で特徴的な変化が起こることを示した。これらは巨大光学応答が光励起に伴う複数モードの分子構造変化によって引き起こされることを示唆する。岩井(東北大理)は超高速赤外分光でみた α 型、 θ 型および κ 型のBEDT-TTF塩の光誘起相転移のそれぞれ異なる初期過程を議論した。 α 型および θ 型のBEDT-TTF塩は照射前に電荷秩序絶縁体であるが、どちらも30fs以内の瞬時応答を示し電子的な過程である。 α 型は光誘起金属相からの臨界緩和をみせるが、 θ 型は2psで元の電荷秩序相に戻る。 κ 型BEDT-TTF塩は照射前にモット絶縁体であるが、その中で元々相境界付近に位置する d -Br塩で金属相に転移する。二量体内の電荷移動励起と二量体間の電荷移動励起では応答時間が大きく異なり、前者では二量体内の分子配置の変位を待って金属化するように見える。前者ではバンド幅制御型、後者ではフィリング制御型の絶縁体金属転移が起きることを示唆する。田中(分子研)は上記の α 型および θ 型のBEDT-TTF塩における電荷秩序の光誘起融解過程を、格子系と結合した2次元拡張ハバード模型に基づいて理論的に扱った。 α 型および θ 型のもつ電荷秩序パターンは似ているが、結晶構造のわずかな違い、特に対称性の違いに注目し、電子格子相互作用の効果に大きな違いが現れることを示した。仮想的に局所励起をした場合には定性的な違いが現れる。 α 型は光誘起金属ドメインが2次元的に広がるが、 θ 型は電荷ストライプに沿って主に広がる。

岡(東大理)はこれまでの議論とは趣を異にして、定常光下での光誘起現象と多バンド効果を理論的に提案した。定常光のときに有効になるフロケの方法を紹介した後、以下のことを示した。光照射下の1次元モット絶縁体の光誘起金属相はスピン・電荷分離した朝永ラティンジャー液体状態にある。グラフェンを含む様々な多バンド格子で円偏光照射により光誘起ベリー曲率が生じ、光誘起ホール効果が発現する。米満(分子研)は光誘起電子状態変化に対する理論アプローチが多数ある状況を踏まえて、それぞれの特徴や留意すべき点を非専門家向けに整理した。波動関数の時間変化を直接扱う方法は曖昧さが少ないのに対し、密度の時間変化を扱う方法は近似を暗黙に使うことが多い。後者は有限温度での混合状態や環境との結合による緩和などを議論するときには有効になる。また緩和過程を導入するにはリンドブラッド形式がよく使われる。しかし、結合する密度自由度が少ないときはコヒーレント振動が現れやすくなるので注意を要する。

以上のように本研究会で対象とした物質や現象は多岐にわたった。有機導体と遷移金属酸化物、光照射で誘起された各種の相転移、界面を通じた輸送、ホール効果など横断的な議論をすることができた。本研究会の目的であった「相関電子系の光誘起現象の理論研究と実験研究の現状を概観するとともに、異なる物質群における現象の関連性を検討し、電

研究会報告

荷・スピン・格子系の非平衡ダイナミクスの基礎から、超高速光スイッチングなどの応用の可能性まで、今後の展開を議論する」ことは十分達成できたと考えられる。今後は実験研究と理論研究のより緊密な連携とともに、動的挙動の理解を深化させるとともに新たな光誘起現象を開拓することが望まれる。

研究会プログラムを以下に掲載する。

<http://nanogc.ims.ac.jp/nanogc/workshop/workshop18.html>

【世話人】

米満 賢治（自然科学研究機構分子科学研究所）（代表）

遠山 貴己（京都大学基礎物理学研究所）

石原 純夫（東北大学大学院理学研究科）

岡本 博（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

岩井 伸一郎（東北大学大学院理学研究科）

京都大学基礎物理学研究所研究会

兼 次世代スーパーコンピュータプロジェクト ナノ分野グランドチャレンジ研究開発 連続研究会

「相関電子系における光誘起現象」

2009年12月10日(木)～11日(金) 京都大学 湯川記念館 パナソニック国際交流ホール

<プログラム>

1日目: 12月10日(木)

13:00- はじめに

13:10- 岡本 博 (東大新領域)

「モット絶縁体の光誘起相転移と光キャリアダイナミクス」

13:40- 石田行章 (東大物性研)

「Bi2212の時間分解ARPES: 超伝導ギャップと準粒子群速度の超高速応答」

14:10- 小休憩

14:20- 遠山貴己 (京大基研)

「格子系と結合したモット絶縁体の光励起」

14:50- 高橋 聡 (奈良先端大)

「 α 型および κ 型ET塩における光励起状態」

15:20- 休憩

15:40- 腰原伸也 (東工大フロンティア)

「強相関電子系の光励起が引き出す隠れた秩序」

16:10- 小川直毅 (東大先端研)

「強相関電子系界面の時間分解非線形磁気光学分光」

16:40- 矢田祐之 (産総研)

「ヘテロ接合を用いた強相関電子系遷移金属酸化物の光キャリア注入磁化制御」

17:00- 小休憩

17:10- 岩野 薫 (物構研)

「低次元系における超高速光誘起ドメイン形成動力学とその放射光による検出」

17:40- 上村紘崇 (東大新領域)

「光誘起中性イオン性転移における超高速電荷・格子ダイナミクス」

18:05- 議論など

18:15-19:15 ポスター発表

19:30- 懇親会

2日目：12月11日（金）

9:00- 石原純夫（東北大理）

「多自由度相関電子系における光誘起現象の理論」

9:30- 前島展也（筑波大数物）

「多軌道ハバード模型における光誘起ダイナミクス」

10:00- 小休憩

10:10- 板谷治郎（東大物性研）

「10 フェムト秒分光で探る(ED0-TTF)2PF6における超高速光誘起相転移」

10:40- 岩井伸一郎（東北大理）

「超高速赤外分光で見る光誘起絶縁体-金属転移の初期過程と転移機構」

11:10- 田中康寛（分子研）

「二次元有機導体における電荷秩序の光誘起融解の理論」

11:35- 小休憩

11:45- 岡 隆史（東大理）

「定常光の下での光誘起現象と多バンド効果」

12:15- 米満賢治（分子研）

「光に誘起された電子状態変化に対する異なる理論的アプローチ」

12:45- おわりに

[ポスター発表]

下位 幸弘（産総研）

「(TMTTF)₂X 電荷秩序状態に対する DFT 計算」

大西 弘明（原子力機構先端研）

「一次元多軌道模型の実時間ダイナミクス」

金森 悠（東北大理）

「スピン状態自由度のある相関電子系における光照射効果」

辻 直人（東大理）

「動的平均場理論による光電場下でのハバード模型の時間発展」

奥村 雅彦（原子力機構シ計セ）

「光学格子系におけるモット相の破壊と緩和」