

光誘起相転移の超高速ダイナミクス 東北大理、CREST 岩井伸一郎

要旨

物質の色や電気伝導性、磁性などの性質を光で自由自在に操ることは、光科学の重要な目標の一つである。この10年ほどの間に、遷移金属酸化物や低次元有機伝導体などのいわゆる強相関電子系物質において、フェムト秒レーザー励起による、絶縁体-金属転移や磁気転移などが数多く報告されている。これらの光誘起電子転移は、電子(スピン)物性、光物性の超高速なスイッチングの動作原理として、あるいは、新規な非平衡物質相の探索のツールとして研究が進められている。

本サブゼミでは、低次元有機電荷移動錯体を中心に、遷移金属錯体、酸化物における光誘起相転移(絶縁体-金属転移、スピン転移、中性-イオン性転移)の超高速ダイナミクスを概説する。また、最近の展開として、光の電場振動の2-3周期に匹敵する極超短パルスや、テラヘルツ光を用いた先端分光によって光誘起相転移の何がわかるのかについても議論したい。

1: 凝縮相における光誘起現象と超高速分光

2: 光誘起相転移ってなに？

スピנקロスオーバー錯体とマンガン酸化物

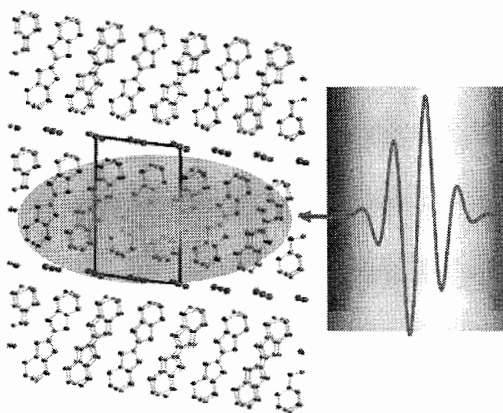
3: フェムト秒分光による研究のはじまり；

光誘起中性-イオン性転移

4: 光で電荷のギャップをつぶす；光モット転移

5: 有機物質の金属化

6: 光誘起相転移のはじめの瞬間を見たい！



1 凝縮相における光誘起現象と超高速分光

物質に光を当てると、“何か”が起こるということは昔から知られている。植物の光合成反応(二酸化炭素+水→酸素)や光化学スモッグ(窒素酸化物→オゾン、オキシダント)はその代表例である(図1-1)が、より身近な例としては、我々の視覚の初期過程(レチナール分子のシストランス異性化)などが有名である。こうした光誘起現象の“なぞとき”は、常に人々の興味の対象となってきた。各時代が持つ最先端の光として、古くは、太陽光(連続光)から、フラッシュランプ(マイクロ~ナノ秒)、パルスレーザー(ピコ秒、フェムト秒)まで様々な時間特性を持つ光源(図1-2)を駆使した研究が行われている(1999年ノーベル化学賞、A. H. Zewail)。光を照射した物質の中で何が起きているのかを時間軸で追跡するためには、古くからパルス光源を用いた励起(ポンプ)プローブ法と呼ばれる時間分解分光が行われてきた。基本的な分子の光化学反応の研究では、1950年代に、すでにこの方法(フラッシュフォトリシスと呼ばれていた)によって、光励起後ミリ(10⁻³)秒やマイクロ秒(10⁻⁶)のダイナミクスが調べられている。

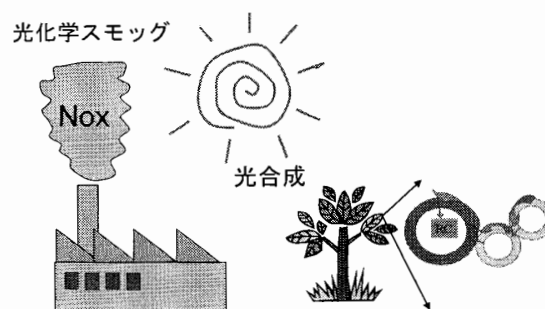


図 1-1

一方、固体におけるこのようなダイナミクス研究の開始は、筆者の知る限り、分子の研究よりもかなり遅い。分子に比べて遥かに原子や電子の数が多き固体では、より複雑で高速なダイナミクスが進行する。固体における光励起ダイナミクスの研究が本格的に始まったのは、ナノ(10⁻⁹)秒やピコ秒(10⁻¹²)秒のパルス幅を持つレーザーが出現した1970年代以降である。このような短パルスレーザーは、単に、高速現象の測定を可能にただけではなく、固体の高密度励起という新たな状況を作り出した。パルス一発あたりのエネルギーが同じ

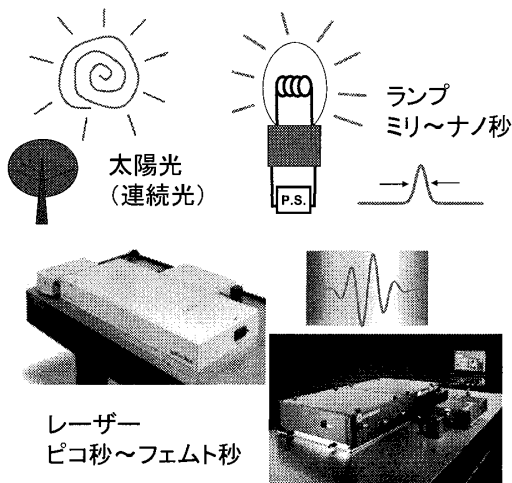


図 1-2

だとすると、マイクロ秒パルスと、ピコ秒パルスでは、単位時間当たりの光強度としては、実に 6 桁もの違いがある。このような高密度の光子によって、多数の電子を同時に励起した場合、光励起状態は、単純な光キャリアや励起子ではなく、それらが互いに相互作用をし合ったクラスター状態となることがある。例えば、典型的な半導体やそのナノ構造においては、高密度キャリアのプラズマ応答や励起凝縮相の形成や緩和ダイナミクスに関する研究が長年にわたって行われている(4)。

一方、**強相関電子系**と呼ばれる物質群では、光励起によって絶縁体－金属転移や磁気転移などの**電子相転移現象**が引き起こされることが、この 10 年ほどの間に明らかになってきた。**光誘起相転移**(1-3)と呼ばれるこれらの現象は、物質相の超高速スイッチングの動作原理(図 1-3)としてだけではなく、元素置換によるキャリアドーピングや圧力、磁

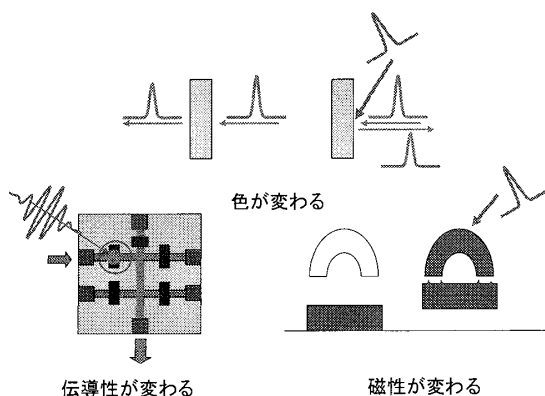


図 1-3

場の印加では到達し得ない**非平衡物質相**を作り出す可能性をも秘めている。本稿では、最近 10 年間でわかってきた光誘起相転移のからくり(の一部)について、筆者らのグループの結果を中心に概説したい。

2 光誘起相転移ってなに？

スピנקロスオーバー錯体とマンガン酸化物

光誘起相転移という現象は、図 2-1 に示すように、光のエネルギーによって、物質の状態を最も安定な基底状態から、(認識されていない相も含めて)準安定な相へ移行させることに対応する。ただし、光による電子励起が、どのようなプロセスを経て物質を準安定状態へ導くのかという微視的なメカニズムは、物質系固有の”事情”に左右される。この 10 年間に行われてきた光誘起相転移の研究は、そのような事情を明らかにし、高速な物質相のスイッチングの実現や、未知の物質相を見出すことを目指してきた(1-3)。その代表的な事例としては、中性－イオン性転移系の擬一次元有機電荷移動錯体、スピנקロスオーバー錯体と呼ばれる遷移金属錯体や、巨大磁気抵抗効果で有名なマンガン酸化物などがよく知られている。中性－イオン性転移については、次節で詳しく述べることにして、本節では、スピנקロスオーバー錯体と、マンガン酸化物について簡単に紹介する。

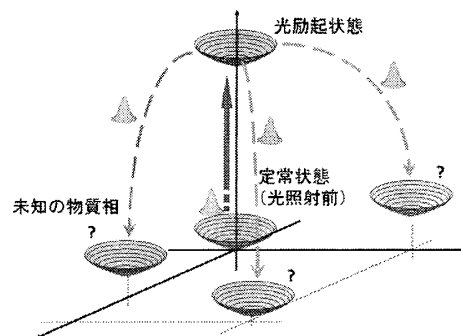


図 2-1

2-1 スピントロニック錯体

図 2-2 に示す鉄系ピコリルアミン錯体 ($[\text{Fe}(\text{2-picolylamine})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$) は、 Fe^{2+} を 6 つの窒素原子が取り囲んだ八面体構造をユニットとする物質である(5)。 Fe の $3d$ 軌道は、窒素の配位子場の中で、図 2-2 のように 2 つの e_g 軌道と 3 つの t_{2g} 軌道に分裂する。このとき、 Fe-N 間の距離に応じて e_g - t_{2g} 間の配位子場分裂エネルギーが変化する。分裂エネルギーが大きい場合、 Fe^{2+} の d 電子 6 個は、電子(スピン)下準位である t_{2g} の軌道を全て占有して、低スピン ($S=0$) 状態を取る(図 2-1(a))。一方、分裂エネルギーが小さい場合は、電子は、上準位の e_g 軌道にも分布し、さらにフント結合によって高スピン ($S=2$) 状態となる(図 2-1(b))。低温では、低スピン状態であるが、114 K、122 K の二つの転移温度を経て高スピンの高温相へ至る。さて、この物質の低温相である低スピン状態に光照射(Fe の $d-d$ 遷移を励起)を行うと、高スピン状態が生成する(6-11)。その初期過程は、八面体が、光励起状態で生ずる電子-格子相互作用によって Fe-N の距離が変化するためと考えられている。実際の光誘起相転移はより複雑であり、このような八面体の歪を核として、より巨視的な構造変化が逐次的に起こると考えられている(7-11)。また、この系では、光誘起相が、高温相とは異なる構造を持つことや、孵化時間、閾値特性など光誘起相転移としての多くの特徴を示すことが知られている。スピントロニック錯体では、光励起状態が、電子-格子相互作用を介して結晶構造を巨視的に歪ませることが、転移の駆動力となっている。

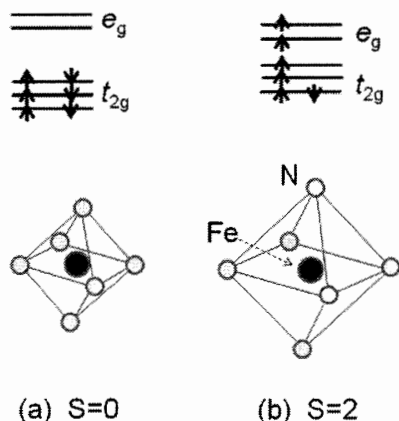


図 2-2

2-2 価数制御マンガノ酸化物

遷移金属錯体や酸化物、あるいは一部の低次元電荷移動錯体などの強相関電子系物質では、電子間の相互作用(電子相関)に関係した光誘起相転移が起こる(1-3)。詳しくは 4 節で述べるが、モット絶縁体や電荷秩序絶縁体などの、いわゆる強相関絶縁体は、電子間に働くクーロン反発エネルギーが、その運動エネルギーよりも十分に大きいために、電子がいわば凍結して動けなくなっている状態であり、電子の氷にも喩えられる。光誘起絶縁体-金属転移は、このような電子の氷を、光で(熱的ではなく、電子的に)融解し再び動けるようにする現象であるとも言える。絶縁体-金属転移は、強相関電子系において、最も基本的な現象の一つであり、元素置換による電荷ドーピング、圧力や電場、磁場などの印加によって様々な研究が行われている(12)。注目すべきことに、この絶縁体-金属転移の周辺では、電荷やスピンの複数の秩序状態のバランスが拮抗するため、磁気転移や強誘電転移、超伝導などのよりエキゾチックな現象が起きることが知られている。従って、光による絶縁体-金属転移の研究は、伝導性のみならず、様々な電子物性の光制御への可能性を拓くことになる。このような研究の代表的な例として、価数制御したマンガノ酸化物における光誘起絶縁体-強磁性金属転移について紹介しよう(12-22)。

マンガノ酸化物は、化学式で $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R : 希土類金属, A : アルカリ土類金属)と表される。結晶構造は、ペロブスカイト型であり、 Mn の $3d$ 電子が物性を支配している(図 2-3)。 MnO_6 八面体中の Mn イオンの電子構造は、 e_g と t_{2g} の 2 つの軌道に分裂している。 $x=0$ (母体結晶)の場合は、 e_g に 1 個、 t_{2g} に 3 個の電子が入っており、フント結合によって、伝導電子(e_g)と局在スピン(t_{2g})のスピンの向きは同方向に揃えられる。各 Mn サイトには、 e_g 電子が 1 個ずつ存在するが、この電子は、強いオンサイトクーロン相互作用によって局在し、モット絶縁体を形成する。しかもこの場合は、 e_g と t_{2g} のスピンはフント結合により、 $S=2$ の局在スピンを作るので、反強磁性絶縁体となる。もし、希土類金属をアルカリ金属で置換すると、 Mn イオンの $3d$ 電子の数が $4 \rightarrow 3$ となり、 e_g 軌道に正孔が導入される。この正孔が Mn

サイト間を移動することで、物質は伝導性を持つ。図 2-3 に模式的に示すように、フント結合の制約から、伝導電子は局在スピンを同じ方向に揃えながらサイト間を跳び回ることになり、物質は強磁性金属となる。このような軌道間(サイト内)とサイト間にまたがるスピンの相互作用は、二重交換相互作用と呼ばれている。また、 Mn^{2+} サイトあたりに 1 個の e_g 電子があるような状態($x = 0.5$)では、伝導電子がヤン-テラー歪みと結合し、規則的に並んで絶縁体化することが多い(電荷秩序相転移)。このように、マンガン酸化物では、二重交換相互作用による強磁性金属と、電荷秩序絶縁体が競合しており、正孔濃度 x を変化させることで、物質の性質は大きく変化する。価数制御マンガン酸化物では、このような電荷秩序絶縁体-強磁性金属の転移を光励起によって起こすことができる。伝導度や磁性の初期応答は、ピコ秒以下の超高速時間領域で始まっており、光誘起相転移が、光キャリアドーピングによって瞬時に起こっていることを示唆している。しかし、上に述べたように電荷は、八面体のヤン-テラーひずみと強く結合しており、純粋に電子的な応答とみなすことはできず、格子歪の効果も含まれていると考えるのが自然である。

スピントロニクスやマンガン酸化物の例に見られるような光誘起相転移が、通常の相転移と最も大きく異なる点は、光の照射によってダイナミックに起こり、時間スケールの違いこそあれ、いずれは元の熱平衡状態へと緩和してしまう

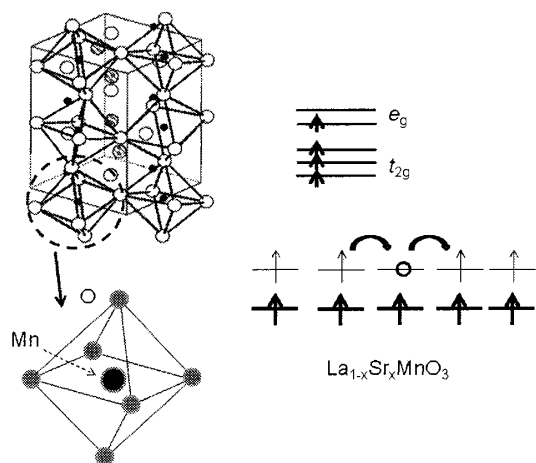


図 2-3

ことである。この光照射によって過渡的にできる状態は、本来、準安定相として隠されていた状態が、光励起という揺らぎによって一瞬だけ現れると見ることもできる。次節以降では、そのような光誘起相転移のダイナミクスを、いくつかの代表的な物質について紹介する。

3 フェムト秒分光による研究のはじまり;

光誘起中性-イオン性転移

今世紀に入るのとはほぼ同時に、パルス幅 100 fs 程度の波長可変超短パルスレーザーを用いた実験が本格的に始まった。フェムト秒パルス光を用いた実験の最大の利点は、何と言っても、時間分解測定によって光誘起相の生成と緩和ダイナミクスを追跡できることにある。上に述べた、価数制御したマンガン酸化物における光誘起絶縁体-金属転移の例でも既にこの手法は用いられていたが、残念ながら、当時の時間分解能 (~ 200 fs) は、非常に高速なマンガン酸化物の初期ダイナミクスを捉えるには十分ではなかった。光誘起相転移の研究において、本格的にその力を発揮したのは、以下に述べる、擬一次元有機電荷移動錯体 tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA) の光誘起イオン性-中性転移の例だろう。

3-1 擬一次元電荷移動錯体 TTF-CA

TTF-CA は、電子供与性分子(Donor : D)である TTF と電子受容性分子(Acceptor : A)である CA が交互に並んだ 1 次元鎖からなる、交互積層型の電荷移動(charge transfer : CT)錯体である(23)。このような交互積層型の CT 錯体(図 3-1)の基底状態が、イオン性と中性(ファンデルワールス)のいずれの性質を持つかは、DA 対をイオン化するために要するエネルギー $I_D - E_A$ (I_D : D 分子のイオン化ポテンシャル, E_A : A 分子の電子親和力)と、 D^+A^- (イオン性)格子のマーデルングエネルギー $M = \alpha V_1$ (α : マーデルング定数, V_1 : D^+A^- 対のクーロンエネルギー)の大小関係によって決まる。すなわち、 $I_D - E_A > \alpha V_1$ では中性、 $I_D - E_A < \alpha V_1$ ではイオン性の結晶となる。実際には、DA 分子間に働く CT 相互作用により、完全な中性あるいは

イオン性結晶にはならず、平均の電荷移動量 ρ は、0(中性)と1(イオン性)の間の値をとる。TTF-CAの場合、DA対のイオン化エネルギー($I_D - E_A$)とマーデルングエネルギー M が拮抗しており、 $T_N = 81$ Kにおいて、中性(高温相： $\rho = 0.3$)からイオン性(低温相： $\rho = 0.7$)へと転移する。イオン性状態では、図3-1(b)の右側に示したように D^+ と A^- の1次元配列をスピンの並びから見れば、スピン $S = 1/2$ の1次元ハイゼンベルグスピン鎖とみなすことができる。TTF-CAのイオン性相では、 D^+A^- 鎖は、スピン-パイエルス機構によって、二量体化歪を起こしている。このため、TTF-CAでは、格子歪みの無い中性状態と2量体化を起こしたイオン性状態がほぼ縮退している。また、イオン性相における2量体化歪みは3次元秩序を有しており、イオン性相は、強誘電性を示すことが明らかとなっている。この物質では、イオン性 $\rightarrow$ 中性、中性 $\rightarrow$ イオン性、双方向の光転移が起こる(24-26)。

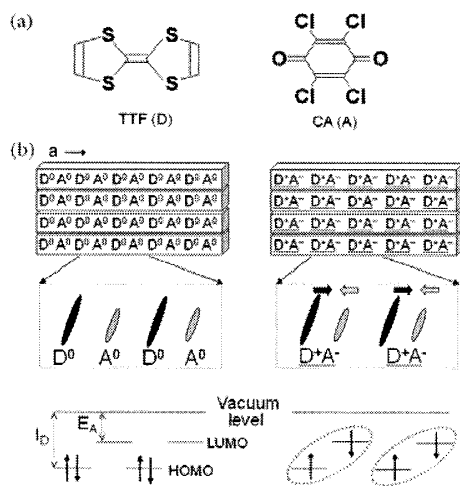


図3-1 ((32)より転載)

3-2 光誘起中性-イオン性転移のダイナミクス

絶縁体や半導体を光励起すると、電子-正孔対あるいは、それらがクーロン力によって束縛し合った励起子が結晶中に生成する。TTF-CAの最低励起状態はCT励起子 $[\cdots D^+A^- D^+A^- D^+A^- D^0A^0 D^+A^- D^+A^- D^+A^- \cdots]$ (イオン性の場合)である。つまり、光励起によってCT励起子を生成すること自体が、イオン性-中性転移の”核”を作ることには他ならない。問題は、このような”核”

が、どのようなプロセスを経て相転移へとつながるのかという点にある。そのダイナミクスの理解には、ピコ秒、フェムト秒といった高い時間分解能が必要であることは言うまでもないが、より重要なことは、まず1光子で生じる単一の励起状態のダイナミクスを明らかにすることである。すなわち、協力現象が無視できる微弱光から、光誘起相転移が起こり得る高強度の光まで、励起強度を広い範囲で変化させることが鍵となる。以下では、 ~ 100 フェムト秒のレーザーパルスを用いた時間分解分光によって、単一励起状態のダイナミクスが、励起強度や温度の変化に対して、どのように変わっていくのかを見ていこう(27-30)。

光励起によって引き起こされる電子状態や構造の過渡的な変化を捉えるには、ポンプ(励起)・プローブ分光法が有効である。この方法では、励起光を試料に照射し、任意の遅延時間 t_d の後、プローブ光によって反射率や吸収係数の変化を測定する。光パルスの幅とほぼ同程度の時間分解能(ここでは約200 fs)での測定が可能となる。

図3-2(a)にTTF-CAの偏光反射スペクトルを示す。分子の積層軸(a軸)方向に偏光した、0.65 eVのピークは、CT遷移によるものである。一方、a軸と垂直に偏光している2.25 eVおよび3.0 eVに見られる構造は、TTFの分子内遷移に対応する。これらの可視～近紫外域に見られる構造は、電荷移動量(ρ)に応じて敏感に変化する。したがって、

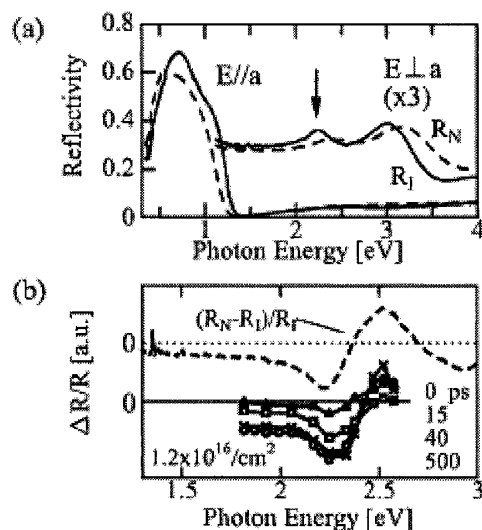


図3-2 ((27)より転載)

これらの反射帯は、イオン性→中性転移に伴う価数変化のプロープとして都合がよい。図3-2(b)は、CT 遷移を光子エネルギー0.65 eV のフェムト秒パルスによって励起した後、遅延時間 t_d 後に測定された過渡的な反射率変化($\Delta R/R$)のスペクトルである。励起直後から始まる反射率変化は、40 ps までにほぼ完了し、その後は少なくとも500 ps 以上まで、大きな変化は見られない。観測された反射率変化のスペクトル形状は、イオン性→中性転移に伴う反射率変化の形状(上の枠)とほぼ一致していることから、イオン性結晶中に中性状態(D^0A^0)が生成していることがわかる。

図3-3 に、(a)4 K と(b)77 K(転移温度($T_{NI}=81$ K)の直下)における反射率変化($-\Delta R/R$)の時間発展を示す。これらの時間プロファイルは、光励起によって生じた中性状態(D^0A^0)の数の時間変化を示していると考えてよい。数十ps の周期を持つ振動構造は、主に瞬時構造変化によって結晶内に生じる衝撃波の伝搬によるものであって相転移そのものには関係がない。図3-3 の右枠に示した初期応答($t_d < 30$ ps)から、中性状態が励起後瞬時(時間分解能 ~ 200 fs 以内)に生成されることがわかる。

この実験のハイライトは、以下に示すように、光誘起中性状態の寿命が、温度と励起強度に応じて変化することである。4 K(a)においては、弱励

起(N_{ex} : 単位面積あたりの励起光子数 $=0.02 \times 10^{16}$ 光子/cm²)の場合、中性状態は約300 ps の時定数(τ)で減衰する。それに対し、強励起下($N_{ex} = 1.2 \times 10^{16}$ 光子/cm²)では、瞬時応答の後、遅延時間 $t_d \sim 20$ ps まで緩やかな増加が観測され、その後は、 $t_d = 500$ ps に至るまで減衰は観測されない。一方、転移温度に近い77 K(b)においては、弱励起下でも、4 K で観測された減衰成分は観測されず、20 ps の増殖過程を経て安定な中性状態が生成する。

この実験に先立って、励起後マイクロ秒後の転移効率が、光強度に対して数値を持つことが明らかになっている(26)。実は、上で述べた寿命の変化が、相転移数値の起源であることが、以下の議論からわかる。それぞれの温度における励起強度依存性を図3-4 に示した。4 K では、初期生成される中性状態($t_d = 2$ ps)の数(●)は、弱励起下において、 N_{ex} に比例して増加する。この励起強度領域では、中性状態は時定数 ~ 300 ps で減衰し、 $t_d = 500$ ps (■)では、ほとんど観測されない。しかし、より大きな励起強度($N_{ex} > 0.15 \times 10^{16}$ 光子/cm²)では、中性状態の寿命は増加し500 ps を越える。このために、 $t_d = 500$ ps で観測される中性状態の励起強度依存性には、閾値が存在することになる。これが、マイクロ秒の時間スケールで、閾值的振

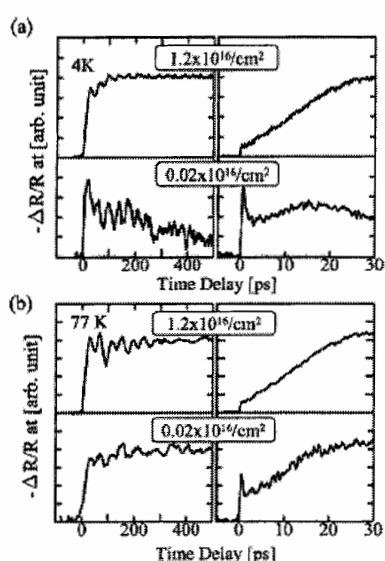


図 3-3 ((27)より転載)

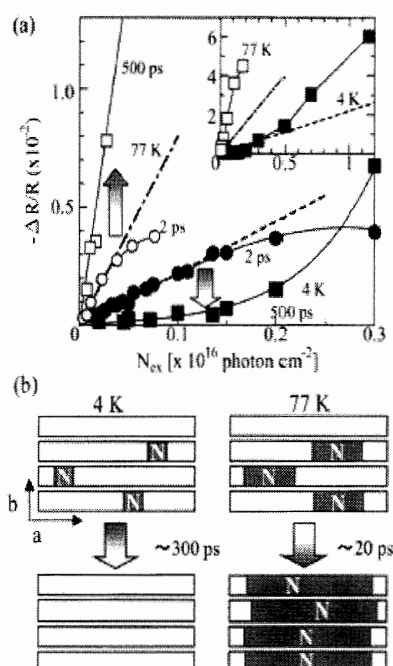


図 3-4 ((27)より転載)

る舞いが観測された理由である。一方、転移温度(81 K)直下の77 K においては、このような閾値は見られない。このことは、初期生成した中性状態が、弱励起下においても減衰を示さず、時定数約20 ps の増殖過程を経て安定化することに対応する。

4 K で強励起した場合、あるいは、77 K においては、励起強度によらず、初期生成された中性状態は約20 psを要して増殖する。この増殖過程を経て形成される中性状態は、その寿命 τ が500 ps よりもはるかに長く、初期生成された単一の励起状態としての中性ストリング($\tau \sim 300$ ps)とは明らかに異なる性質を持っている。これは、巨視的な中性状態と考えるのが自然である。この結果の重要なポイントは、中性ストリング生成による初期応答(< 1 ps)と増殖過程(~ 20 ps)によるダイナミクスが時間的に区別して観測されたことに尽きる。

増殖過程は、1 次元鎖に垂直な方向のクーロン引力の利得や、2 量体化歪みの、強誘電的な三次元秩序による利得が、中性ストリングが光生成することによって減少することによって起こると考えるのが自然である。4 K では、初期生成される中性ストリングの密度がある程度高くなった時、周囲のイオン性相が不安定化し、巨視的な中性ドメインが形成される。一方、転移温度直下の77 K では、 0.005×10^{16} 光子/cm²という低い励起強度においても、この中性ストリングから安定な中性状態への増殖過程が観測される。これは、転移温度近傍では、価数不安定性の増大によって、中性ストリングの密度が低い場合にも、周囲のイオン性状態がただちに不安定化し、中性状態に転換することを示唆している。

3-3 中性ストリングの生成過程

ここでは、イオン性 $\rightarrow$ 中性転移の初期過程である、中性ストリングの生成過程についてもう少し考えてみよう(28, 30)。イオン $\rightarrow$ 中性転移による反射率変化は、時間分解能程度の時間(~ 200 fs)で立ち上がった後、周期($T=0.6$ ps)の時間軸上の振動構造へとつながる(図 3-5)。反射率変化の瞬時応答は、励起直後に、中性ストリングが生成することを示している。 $T=0.6$ ps は、振動エネルギーとして 56 cm^{-1} に相当するが、これは DA 鎖にお

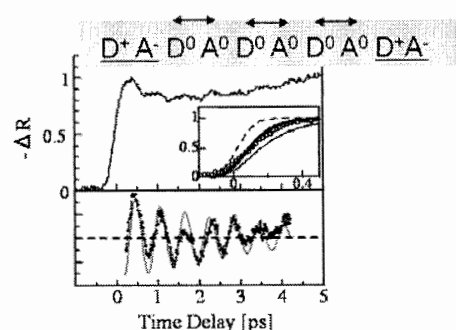


図 3-5 ((30)より転載)

ける分子間の伸縮モードや秤動モードなどの、光学フォノンの振動数領域にあたる。これらの振動モードは、トランスファーエネルギーの変化を介して、 ρ を変調すると予想される。したがって、観測される反射率の振動的な時間変化は、光励起によって瞬時に生成した中性ストリング中の光学フォノンによって、 ρ が、コヒーレントに変調を受けていることによると考えるのが妥当である。この電荷-振動結合系のコヒーレンスは、この系が、価数不安定性をもち、かつ、その不安定性が二量体化歪みと結合していることによる特徴的な効果といえる。より動的には、以下のように考えられる。

光励起直後、まず、2 量体化歪みが解放されないまま、中性ストリングが生成される。この時点で、スピンの消失するため、2 量体化歪みは、解放に向かう。2 量体化歪みの解放に伴う格子のコヒーレントな運動が、0.6 psの振動であると考えられる。

これらのコヒーレント振動を含めた、TTF-CA におけるイオン性 $\rightarrow$ 中性転移の全体像を図3-6 に示す。最低励起状態である、CT 励起子(a)から、中性ストリングが、瞬時(~ 200 fs)に生成する(b)。その後2量体化歪みの解放に対応するコヒーレントな振動が生じる(c)。この格子振動のコヒーレンスは数ピコ秒続く。4 K では、この中性ストリングは、その密度が低い場合には約300ps の寿命で消滅するが、密度が高くなると時定数約20ps の増殖過程を経て巨視的な中性ドメインとして安定化する(d)。一方、転移温度に近い77 K では、中性ストリングは、価数不安定性の増大を反映して、その密度が低い場合でも増殖し、巨視的な中性ドメインに転換する。

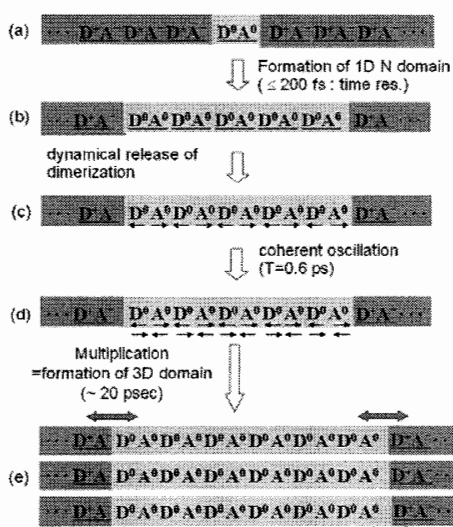


図 3-6 ((32)より転載)

3-4 光誘起中性-イオン性転移のダイナミクス

これまで、本稿で述べてきたイオン性から中性への転移の逆過程と言うべき、中性からイオン性への転移についても、簡単に触れておこう(28, 30-32)。90 K(中性)において測定される光誘起反射率変化は、中性状態の中にイオン性(D^+A^-)状態の生成を示す。CT 遷移を励起すると、瞬時にイオン性状態が生成するが、その後の挙動は、イオン性→中性転移の場合とは大きく異なる。すなわち、強励起下においても、数ピコ秒の間に生成されたイオン性状態の大部分は消滅する。 $t_d > 40$ ps で観測される負の信号は、過渡的な格子温度の上昇によるものと考えられるが、この効果は、次の励起パルスが来る、 $t_d = 2$ ms までには消滅する。注目すべきことは、イオン性→中性転移の場合に観測された ~ 20 psの増殖過程が見られないことである。また、観測される反射率変化の大きさは、光強度に対して線形に増加する。したがって、イオン性→中性転移において観測された中性ストリングと同様に、イオン性のストリングが、1光子過程によって生成される単一の励起状態として生成されていると考えられる。すなわち、光誘起中性→イオン性転移では、増殖は起こらず、イオン性ストリングが生成し、それが数ピコ秒で消滅している。このように、光誘起イオン性→中性転移と中性→イオン性転移は、全く異なるダイナミクスを示すことがわかった。これは、光励起によって長距離クーロン力あるいは強誘電性に基づく、3次元的秩序を形成する場合(中性→イオン性転移)

と、壊す場合(イオン性→中性転移)では、その過程が本質的に異なることを反映しているのではないかと考えられるが、詳細は原著論文に譲る(31, 32)。

3-5 まとめ

時間分解分光法で覗いた、TTF-CA における光誘起イオン性→中性および、中性→イオン性転移のダイナミクスについて紹介してきた。イオン性→中性転移においては、1: 中性ストリングの形成における、超高速価数揺動と、それに続く、2 量体化ひずみの解放、その後の、2: 巨視的中性相への増殖過程、を初めて時間的に分離して観測した。これらの結果から、「相転移閾値」の存在や、転移温度近傍での巨視的不安定性の増大、など、光協同効果として特有な現象を、ダイナミクスの観点から理解できることを示した。また、固体中での相転移に関係した、協奏的な電子-格子系のダイナミクスを反映する超高速コヒーレント振動をはじめて観測できた。これらの結果は、2002年当時得られたものであり、その後、時間分解の構造解析(33, 34)や、より高い時間分解能での測定(35)などによってより詳細な描像が得られている。

4 光で電荷ギャップをつぶす; 光モット転移

絶縁体-金属-超伝導あるいは強磁性体-常磁性体といった異なる物質相が、ひとつの物質系で現れることが、強相関電子系物質の魅力である(12)。2節でも既に述べたように、 $3d$ 遷移金属酸化物や有機物質では、電子間のクーロン斥力(U , V)によるエネルギーが、電子の運動エネルギー(t)と拮抗しているため、電子は、局在(秩序)と非局在(無秩序)の狭間にある。ここで紹介する超短パルスレーザーを用いた光誘起絶縁体-金属転移は、光励起状態を介して、モット絶縁体(図 4-1(a))や電荷秩序(図 4-1(b))などの電子の秩序状態を、過渡的に融解するダイナミックな光誘起現象である(1-3)。電子の秩序は、磁気秩序や超伝導と競合していることも多いため、その光融解は、新たな秩序の再構築をも期待させる。

本節(4; 一次元金属錯体)と次節(5; 有機伝導体)では、光誘起絶縁体-金属転移について、赤外光領域のポンププローブ分光から、なにがわかるのかについて紹介したい。本節では、光モット転移の最初の観測例である一次元ニッケル錯体について述べる。

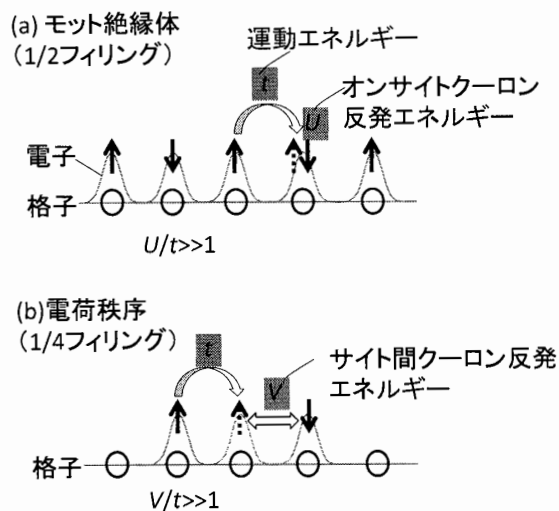


図 4-1

4-1 強相関電子系における絶縁体-金属転移

強相関電子系の最も基本的な特徴は、価電子配置が金属的であるにもかかわらず、電子間に働くクーロン反発エネルギーが、その運動エネルギーと拮抗することによって、電子が局在化して絶縁体となることである。その最も代表的な例がモット絶縁体である。2 節でも述べたように、モット絶縁体は、キャリアドーピングによって金属へ転移することがある(図 4-2)。最も有名な例である二次元銅酸化物 La_2CuO_4 を考えよう(12)。この物質系では、希土類イオン(La^{3+})を価数の異なるアルカリ土類イオン(Sr^{2+})に置換することによって、二次元的な CuO 面にキャリア(正孔)をドーピングすることができる。この操作は、バンドの占有度合い(フィリング)を変えるため、フィリング制御と呼ばれている。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ において、 x を増し正孔濃度を増加させていくと、二十個に一個程度置き換えたあたり、すなわち 5%程度のキャリアドーピングによって金属への転移が起こる。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は、低温にすると、このモット転移近傍で超伝導状態

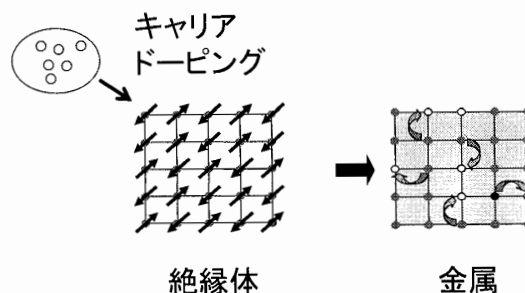


図 4-2

となることも知られている。モット転移近傍では、光学伝導度スペクトルは、可視域(約 2 eV)に CT 遷移による大きなピークを持った絶縁体特有の形状から、 x の増加に伴って、スペクトル強度は中赤外域へと移動し、ギャップが閉じていく様子が捉えられている。このように、赤外から可視までの非常に広いエネルギー領域にわたってスペクトルの変化が生じることが、強相関電子系物質のモット転移の特徴である。光モット転移は、従来キャリアドーピングによって行われてきたモット転移を、光励起によって起こそうと試みられたものである。

4-2 ハロゲン架橋ニッケル錯体

まず、本研究で対象とする臭素架橋ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (以下では、 $\text{Ni}\cdot\text{Br}$ と略す)の結晶構造と電子構造について簡単に述べておこう(36, 37)。図 4-3(a)に、結晶構造を示す。ニッケルイオン(Ni^{3+})と臭素イオン(Br^-)は b 軸に沿って交互に並んでおり、 Ni の $3d^2$ 軌道と Br の $4p_z$ 軌道によって一次元電子系(図 4-3(b))が形成されている。 Ni イオンには、有機分子であるシクロヘキサレンジアミン($(\text{chxn})=\text{cyclohexanediamine}$)のアミノ基の窒素(N)原子が b 軸に垂直な面内で平面 4 配位し、強い配位子場を形成している。この配位子場によって、 Ni^{3+} イオン($3d^7$)は低スピン状態($(t_{2g})^6(e_g)^1, S=1/2$)をとり、 Br イオンの方向に広がった $3d^2$ 軌道には不対電子が存在する。従って、 $3d^2$ 軌道からなるバンドは 1/2 フィリングであり、通常のパンド理論からは金属になると考えられる。しかしながら、二つの d 電子が同じサイトに来たとき、 d 電子間に大きなクーロン斥力(オンサイトクーロン反発 U)が働くために、この系は金属にはならない。この U の効果で、 d バンドは上部ハバードバンド(Upper Hubbard (UH) Band)と下部

ハバードバンド(Lower Hubbard (LH) Band)に分裂する。一方、Br の p バンドは、分裂した d バンドの間に位置する。その結果、 p バンドから Ni の UH バンドへの電荷移動(Charge Transfer : CT)遷移が光学ギャップに対応する(図 4-3(c))。この系は、電子相関によって開いたエネルギーギャップを有することからモット絶縁体の一種であるが、より正確には、CT 絶縁体と呼ばれる。高温超伝導体の母体物質として知られる二次元銅酸化物 La_2CuO_4 や Nd_2CuO_4 は、やはり CT 絶縁体である。これらの銅酸化物と Ni-Br は、類似の電子構造を持っている。

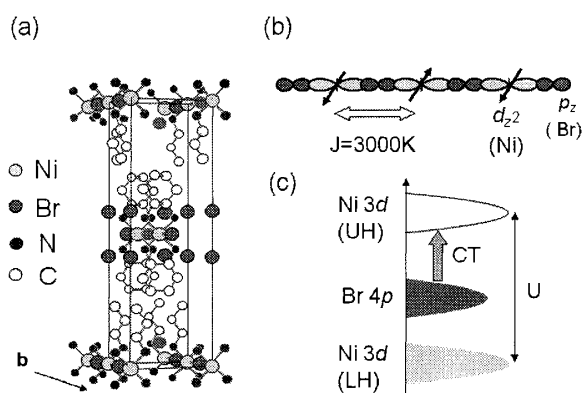


図 4-3 ((38)より転載)

4-3 光キャリアドーピングによって金属を創る

半導体や絶縁体に光学ギャップよりも高いエネルギーを持つ光を照射すると、電子と正孔の対を作ることができる。これは、光によるキャリアドーピングと見なすことができる。CT 型の絶縁体である Ni-Br の場合、ギャップ間の光励起は、Br の p バンドに正孔を、Ni の d バンド(UH バンド)に電子を生成することに対応する。これらの光キャリアは、ある程度時間が経過すると必ず対消滅し、系は光照射前の状態へと緩和する。光キャリアドーピングによって引き起こされる電子状態の過渡的な変化を捉えるには、前節でも述べた、ポンプ・プローブ分光法を用いる。しかし、ここでは、以下に述べるように、中赤外から可視光領域にわたる広帯域のスペクトルを測定することが鍵となる。

二次元銅酸化物の化学ドーピングは、光学伝導

度スペクトルにおいて、CT バンドのスペクトル強度がギャップ内(赤外域)へ移行することによって特徴づけられる。光キャリアドーピングによる電子状態の変化を追跡する場合にも、CT バンドが存在する可視域から、赤外域にわたる広範囲の反射

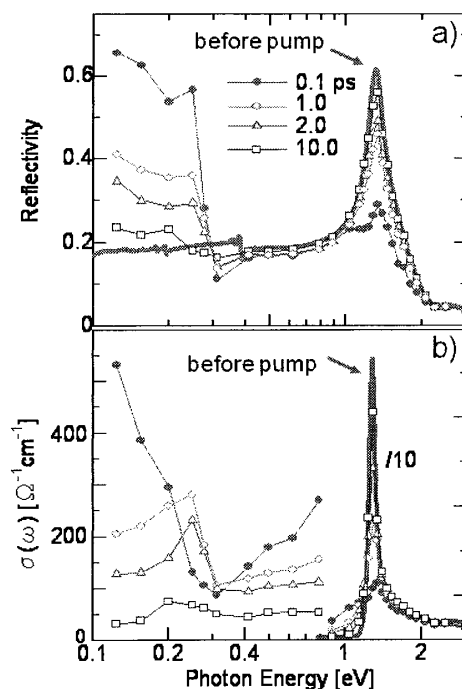


図 4-4 ((32)より転載)

スペクトルの変化を検出することが重要となる。本研究では、プローブ光のエネルギーを、可視域(2.5 eV)から赤外域(0.1 eV)まで変化させることができる広帯域の反射型ポンプ・プローブ分光法によって、過渡的な反射スペクトルの測定を行った(32, 38, 39)。その結果をもとに、Ni-Br の光キャリアドーピングによる電子状態変化とそのダイナミクスを議論していこう。図 4-4(a)(b)の灰色線は、Ni-Br 単結晶の一次元鎖(b 軸)方向に偏光した光に対する反射スペクトル(a)、および、光学伝導度($\sigma(\omega)$)(b)スペクトルである。

光キャリアドーピングのための励起光としては、このピークよりわずかに高い光子エネルギー(1.55 eV)を持つレーザーパルス(パルス幅 130 fs、エネルギー密度 3.6 mJ/cm²)を用いた。光励起後、時刻 t_d において観測される反射スペクトルを図 4-4(a)に示してある。励起光およびプローブ光の偏

光方向は、いずれも **b** 軸に平行である。Ni サイトあたりに吸収される光子の平均個数をドーピング量 x_{ph} として定義すると、この励起強度 (3.6 mJ/cm^2) は、 $x_{ph}=0.5$ (Ni サイトあたり一光子) に相当する。励起後、瞬時 ($t_d=0.1 \text{ ps}$) に、中赤外域の反射率が著しく増大する。一方、CT バンド近傍の反射率は、大きく減少していることがわかる。0.1 eV 付近の反射率 ($R \sim 0.65$) は、もとの反射率 ($R \sim 0.18$) の 360 % に達する。また、CT バンドのピークである 1.3 eV での反射率の減少も約 50 % と極めて大きい。これらの反射率変化は、数ピコ秒という非常に速い時間スケールで回復し、 $t_d=10 \text{ ps}$ ではほぼ励起前の反射スペクトルに戻る。このような巨大、かつ、高速な反射率の変化、特に 0.3 eV より低エネルギー側に現れる大きな反射帯の挙動は、金属相が瞬時に生成し、数ピコ秒の間に消滅していることを予想させる。その初期応答の速さから、このスペクトルの変化が熱によるものでないことは明らかである。光誘起反射率変化の起源について詳しい考察を行うには、二次元銅酸化物の化学ドーピングによるフィリング制御の場合と同様に、クラマースクロニッヒ変換を用いて光励起後の過渡的な光学伝導度 ($\sigma(\omega)$) スペクトルを求めるのが有効である。図 4-4(b) に、そのようにして得られた $\sigma(\omega)$ スペクトルの時間変化を示す。 $t_d=0.1 \text{ ps}$ における $\sigma(\omega)$ スペクトルは、低エネルギー側に向かって単調に増加しており、光学ギャップが閉じて金属的な状態が作られていることを示している。注目すべきことに、これらの反射率変化は、励起後数 ps でほぼ励起前の反射率に戻る。その時定数の主成分は、サブピコ秒スケールであり、光励起によって生成した金属が、瞬時にもとの絶縁体に戻ることを意味する。この結果は、金属相が 1 ns 以上の寿命を持つマンガニ酸化物とは大きく異なっており、超高速スイッチングへの応用が期待される。

図 4-5 は、励起直後 ($t_d=0.1 \text{ ps}$) における $\sigma(\omega)$ スペクトルの励起強度依存性を示す。弱励起下 ($x_{ph}=6.2 \times 10^{-4}$, 0.012) では、点線で示すギャップ内吸収に良く似たスペクトルが観測される。このギャップ内吸収スペクトルの起源が、ポーラロンのような局在キャリアと考えられていることを考慮すると、弱励起下では、励起された光キャリア

は、一次元系に特有の強い電子-格子相互作用によって瞬時にポーラロンを形成すると考えられる。励起強度を増加させると、スペクトルの重率は徐々に低エネルギー側へ移動し、 $x_{ph}>0.12$ では、金属的なスペクトル形状を示す。このような励起強度依存性から、光モット転移 (光誘起絶縁体-金属転移) は、ポーラロンの形成との競合関係にあって、強励起下において、ポーラロンの形成を凌駕して起こる協力現象であることが示唆される。

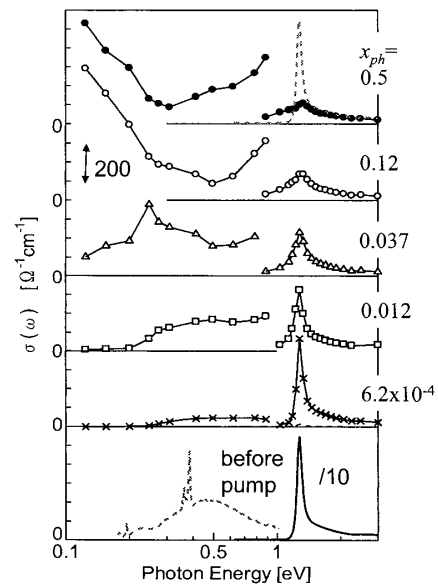


図 4-5 ((32)より転載)

4-4 まとめ

典型的な一次元モット絶縁体である臭素架橋ニッケル錯体 ($[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$) において、反射型フェムト秒ポンププローブ分光法を用いて光誘起モット転移 (絶縁体-金属転移) を観測した。CT バンドからギャップ内へのスペクトル強度の移動と赤外域での反射率の顕著な増大は、金属状態の形成を直接示すものである。この光誘起モット転移のもう一つの重要な特徴は、金属状態が、光励起後瞬時 (時間分解能以内) に生じ、数ピコ秒のうちに元へ戻ることである。このような巨大かつ超高速の応答は、光-光スイッチや光-導電スイッチへの応用が期待できるかもしれない。

この物質は、温度変化はもとより、原子置換や、電場、磁場の印加など (光以外の) いかなる外場下で

も相転移は観測されていない。すなわち、光でのみ転移に成功したという観点からの意義も大きい。その超高速応答性ととも、今後の光誘起相転移研究の方向性を示す一例である。実際にニッケル錯体での発見を契機に、その後、銅酸化物や有機物質においても研究が続けられている。

5 有機物質の金属化

強相関電子系といえば、(これまで述べてきたように)3d 遷移金属酸化物や錯体がすぐ頭に浮かぶが、実は、“もうひとつ”の代表的な例として有機伝導体(40-43)(図 5-1)と呼ばれる物質群がある。光誘起相転移の研究も、遷移金属酸化物に比べると、やや遅れているものの、いくつかの系では集中的な取り組みが報告されている(44-54)。これらの有機物質の特徴は、 π 電子系に特有の狭いバンド幅であり、クーロン斥力エネルギー(U, V)のものが大きい 3d 遷移金属化合物とはやや事情が異なる。しかし、 U や V が、電子の運動エネルギーと拮抗しているという意味では同等であって、さらに、低次元性や電子-格子相互作用の効果とあいまって電荷秩序、モット転移、パイエルス転移など多彩な絶縁体-金属転移が起こる。元素置換が困難である有機物質では、超短パルスレーザーによる光励起は有効なキャリアドープの方法であり、物性制御の新たなアプローチとして期待は大きい。また、バンド幅が酸化物に比べ約一桁小さい(～0.1 eV)ため、通常フェムト秒分光の時間分解

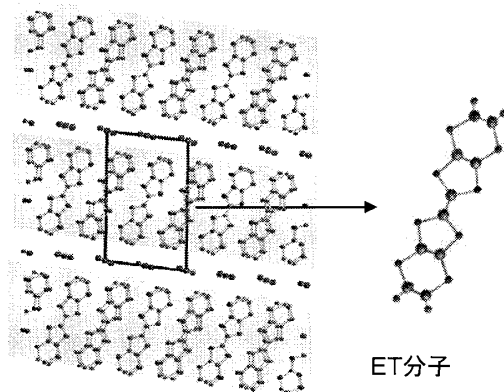


図 5-1

能(10-100 fs))によってそのダイナミクスが捉えやすいという利点もある。本稿で扱う [bis(ethylenedithio)]-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF 以下 ET と略す) 分子の錯体 $(\text{ET})_2\text{X}$ (X は、アクセプター分子) は、text book material と言ってもよい、代表的な二次元の有機伝導体である(40-43)。二次元系では、一次元系において顕著なパイエルス不安定性が抑えられ、クーロン斥力の効果が支配的になることによって、電荷秩序やモット転移などの金属-絶縁体転移は、より本来の電子的な転移に近づく。本研究では、特によく知られた物質である $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$, $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ における光誘起相転移を紹介する。

5-1 3/4filling 有機伝導体 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$

$(\text{ET})_2\text{X}$ 錯体は、ET 分子からなるドナー(D)のシート(伝導シート)が、アクセプター(A)のシート(絶縁シート)によって隔てられた層状構造を有している。このような二次元電荷移動錯体の特徴は、ドナーシートの分子配列に多彩なバリエーションが存在し、それらを自由自在に作り分けられることにある(40-43)。この多様性により、ほとんど、あるいは完全に同一な化学組成をもつ物質から異なる現象、異なる電子相を得ることができる。 $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ と、 $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ におけるドナーシートの分子配列を図 5-2(a)(b)に示す。D₂A 型(2:1 組成)の電荷移動錯体においては、D 分子(平均価数=+0.5/分子)の最高占有軌道(HOMO)は、

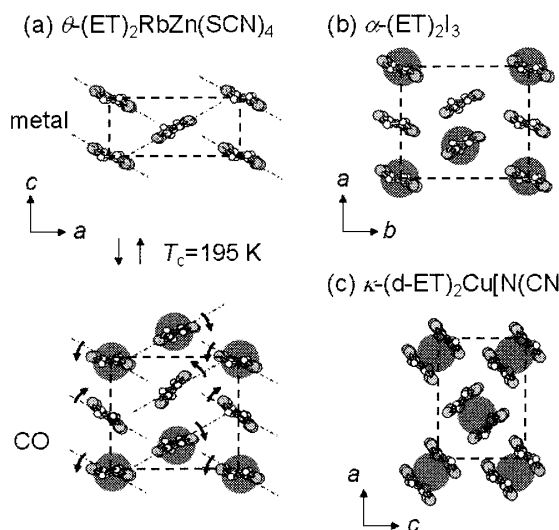


図 5-2

3/4 充填(フィリング)である。これらの物質では、低温で、電荷がストライプパターン状に局在した電荷秩序と呼ばれる絶縁体が形成される($T_c=190$ K (θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄), 135 K (α -(ET)₂I₃)). 電荷秩序は、基本的に長距離クーロン斥力による電荷の結晶化(ウィグナー結晶)と考えられているが、多かれ少なかれ格子変形による安定化が伴う。 θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄ の金属-絶縁体転移では、近接分子間の二面角の変化によって、図 5-2(a)に示すような対称性の低下が観測される。それに対し、 α -(ET)₂I₃ の場合は、電荷秩序に伴う大きな結晶構造の変化はない(56-58)。ちなみに、 α -(ET)₂I₃ の電荷秩序状態は、電荷分布の不均一化によって中心対称性が電子的に破れ、強誘電性を示すことが最近の研究からわかっている(49)。二次元の(ET)₂X 錯体としては、このほかに、 κ 型と呼ばれる物質系がよく知られている。 κ 型の(ET)₂X では、平均価数+0.5 の分子 2 つが二量体化することによって、(二量体を 1 サイトとする)擬似的な 1/2 充填の HOMO バンドが形成される(図 5-2(c))。この系は、有機物質としては比較的高い転移温度(12.5 K、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br)を持つ超伝導体であり、モット絶縁体相と金属、超伝導相が、相図の上で隣接しているという点で、銅酸化物に類似している。我々の研究の狙いは、こういった異なる分子配列の(ET)₂X における光誘起相転移を比較することによって、その機構を明らかにすることである。電荷秩序 vs. モット絶縁体、熱的転移における格子変位が大きい vs. 小さい、といった異なる性質を示す物質を比較することは、それぞれの系における電子相関と電子-格子相互作用の役割を知るために極めて有効である。本稿では、紙面の都合で、主に電荷秩序系(θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄, α -(ET)₂I₃)について述べる。

5-2 θ -(ET)₂(RbZn)(SCN)₄, α -(ET)₂I₃ における電荷秩序の超高速光融解

二種類の電荷秩序系物質 θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄と α -(ET)₂I₃における、光照射による電子状態の変化を、ポンププローブ分光によって得られる反射スペクトルの過渡的な変化から議論していこう(47-50)。図 5-3(a)(c)は、光照射前の反射スペク

トルを示す。0.5 eV よりも低エネルギーの構造は、ET 分子間の電荷移動(CT)遷移によるものであり、実線(絶縁相 (20 K))と点線(金属相 (θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄ 200 K, α -(ET)₂I₃ 150 K))で示すように、 T_c を挟んで、スペクトルの形状が変化する。すなわち、絶縁相から金属相への転移に伴って、高エネルギー側の反射率が減少し、低エネルギー側では、逆に反射率が増加する。

図 5-3(b)(d)の○は、電荷秩序相(20 K)を励起した場合の、光誘起反射率変化($\Delta R/R$)スペクトルを示す(励起光とプローブ光の遅延時間=0.1 ps、励起光子エネルギー: 0.89 eV, 時間分解能~200 fs)。ただし、 R は、光励起前の反射スペクトル、 ΔR は、励起光前後の反射率の差分(R (励起後)- R (励起前))をそれぞれ表す。この反射率スペクトルの変化 $\Delta R/R$ は、図中実線で示した、温度差分スペクトル(R (高温相)- R (低温相))/ R (低温相)と極めてよく一致している。従って、電荷秩序は瞬時に融解して金属的な状態が生成すると考えてよい。しかし、後で述べるように、これは必ずしも巨視的な金属相の生成を意味するわけではない。0.1 ps における $\Delta R/R$ の大きさは、励起強度(I_{ex})=0.001 mJ/cm² から 0.1 mJ/cm² まで二桁にわたってほぼ線形に増加する。0.1 mJ/cm² という光強度は、およそ 200 分子(θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄)あるいは 500 分子(α -I₃)あたり 1 光子を注入していることに対応する。光による転移と熱的転移による反射率変化の大きさを比較することによって、0.1 ps での光誘起相転移の効率は、100 分子/光子(θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄)、250 分子/光子(α -(ET)₂I₃)と見積もることができる。

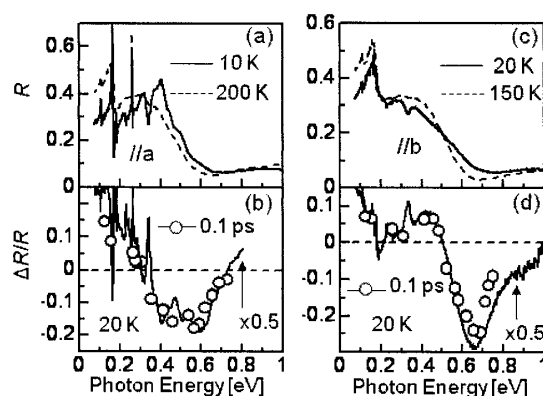


図 5-3 ((47)より転載)

これらの結果から、電荷秩序の融解は、励起後瞬時に、微視的(100-200 分子程度)なクラスター状に始まると予想できる。6節で述べるように、より高い時間分解能(~ 10 fs)の測定によれば、 $\Delta R/R$ の初期応答(立ち上がり)は、電子が分子間を移動する時間スケール(20 $\sim$ 40 fs)に匹敵する。このような超高速応答は、電荷秩序の初期融解過程において、格子変位は重要でなく、むしろ電子的な応答が主役を担っていることを予感させる。ただし、電荷秩序は、ET 分子内の C=C 伸縮振動(1400-1500 cm^{-1})と強く結合しているため、融解の初期過程は、純粋な電子応答ではなく、分子内の歪を伴っていると考えるのが自然である。

次に、光生成された金属状態がどのような緩和過程を辿るのかを、反射率変化の時間発展から追ってこよう。図5-4に示す $\Delta R/R$ の減衰曲線は、光誘起金属状態が緩和し、電荷秩序が回復する様子を反映する。 $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ (図5-4 (a))では、光誘起金属状態は、0.2 ps (73 %)および 1.2 ps(17%)という極めて速い緩和を示す。この高速な緩和は、 I_{ex} の二桁以上にわたる変化にも依存せず、温度依存性($T < T_c$)も見られない。一方、

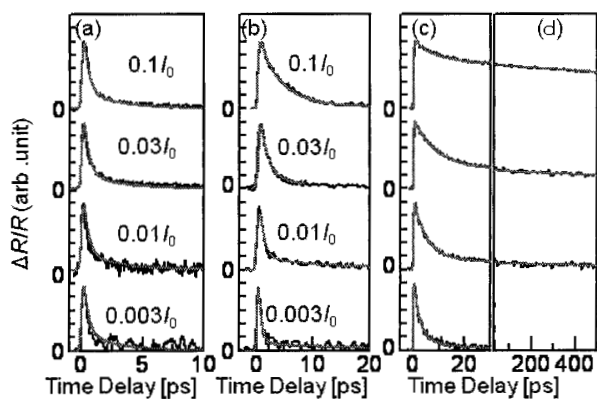


図 5-4

$\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ (図5-4 (b), (c), (d))では、 T_c 以下のいずれの温度においても、 I_{ex} の増加に伴って寿命は長くなる。特に、転移温度近傍(124 K)では、 $I_{\text{ex}}=0.003 \text{ mJ/cm}^2$ から 0.1 mJ/cm^2 への励起強度の変化に対し、緩和の時間スケールは、ピコ秒からナノ秒へ、実に 1000 倍もの増大を示す。こ

のような顕著な励起強度依存性は、図5-5に示すような光誘起金属状態の不均一性を示唆する。すなわち、弱励起下では、微視的な金属ドメインが生成(図5-5(a))した後、ただちに緩和して電荷秩序が回復する(図5-5(b))。強励起下では、微視的ドメインは、界面エネルギーを減少させるために凝集し、さらに格子歪を伴って準巨視的なドメインとして安定化すると考えられる(図5-5(c))。また、電荷秩序状態が強誘電性を示す $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ では、第二高調波発生(SHG)が観測されている。強励起下においては、この SHG 強度が、電荷秩序の光融解によって約 50 %にまで減少することからも、準巨視的な金属状態の生成が示される。

$\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ における準巨視的なドメインの性質については、次節で述べることにして、ここでは、 $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ と αI_3 における緩和ダイナミクスの違いについて考えてみよう。 $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ では、ドメイン凝集によると考えられる顕著な温度依存性、励起強度依存性は見られない。つまり、この物質では、高密度に微視的な金属ドメインが生成しても凝集は起こらないのである。 $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ において観測される短寿命金属状態の生成は、光誘起相転移というより、その前駆現象と捉えたほうがより一般的かもしれない。このような電荷秩序の光融解ダイナミクスの違いは、前節で述べた両物質における熱的な転移の性質の違いを用いて説明できる。 $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ の絶縁体-金属転移が、一次転移では

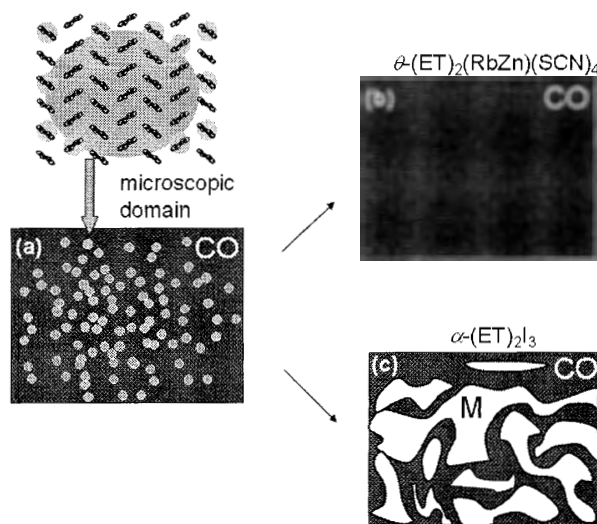


図 5-5

あるものの、構造変化の小さな電子的転移とみなせるのに対し、 $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ では、比較的是っきりした対称性の低下を伴った転移である。比熱測定の結果を考え合わせると、 $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の転移は、分子間の二面角や仰角の変化に対する比較的大きなポテンシャルバリアを隔てたものであり、このポテンシャルバリアが、準巨視的な光誘起金属ドメインの安定化を妨げていると考えられる(47, 52, 53)。以上のことから、有機伝導体における電荷秩序の光融解は、i) 電子的な応答による、微視的金属ドメインの生成(図 3(a): $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$, $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$)と、その後の、ii) 格子の安定化を伴った準巨視的なドメインの形成(図 3(c): $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$)の二つのステップからなると予想できる。

5-3 光誘起金属状態の臨界緩和と、テラヘルツ過渡スペクトル

$\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ における準巨視的な光誘起金属ドメインの性質に関しては、緩和時間の温度依存性からも議論できる。前節において、弱励起における速い緩和→微視的金属ドメイン、強励起における緩和時間の増大→準巨視的なドメインの生成と解釈したことを思い出してほしい。これらの金属ドメインの寿命(時定数)をそれぞれ、 τ_{fast} と τ_{slow} として減衰曲線を解析し、換算温度 $|T/T_c - 1|$ の関数として図 5-6(a)に示した(47, 52)。図 5-6(b)は、それぞれの減衰成分の相対的な成分比を表す。緩和時間 τ_{fast} と τ_{slow} とは、いずれも転移温度近傍で増大する。このような、いわゆる臨界緩和(58, 59)は、以下のように理解することができる。光励起によって生成された準安定状態(光誘起金属状態)は、熱力学的な復元力によって最安定状態(電荷秩序状態)へと緩和するが、 T_c 近傍では、準安定状態と最安定状態の自由エネルギーは拮抗するため回復力が次第に消失する。二次相転移の動的スケールリング則によれば、緩和時間 τ は、 $\tau \propto |T/T_c - 1|^{-\nu z}$ と記述され(ν と z はそれぞれ相関距離の臨界指数と、動的臨界指数)、その臨界指数 ν や z は、上記の復元力の温度依存性を介して準安定状態の熱力学的性質を示す指標と考えてよい。我々の実験結果を見ると、 τ_{slow} に対する指数 νz は、1.8 程度の値を示し、相転移近傍で

の巨視的ゆらぎを想定した二次元 Ising モデルに基づくモンテカルロシミュレーションの結果($\nu z = 2.1665$)と比較的近い。従って、 τ_{slow} は、高温相と類似の性質を持った、準巨視的なドメインの緩和時間と考えられる。それに対し、 τ_{fast} の温度依存性は τ_{slow} に比べて明らかに小さい。この結果は、微視的な光誘起金属状態が、巨視的な金属状態とは異なることを反映する証拠と言ってよい。詳しくは原著論文に譲るが、 τ_{fast} と τ_{slow} の圧力(静水圧)依存性は明確に異なり、両者の熱力学的な性質が異なることも示されている(48)。さらに、ごく最近、テラヘルツ領域の過渡スペクトルによって、微視的ドメインと巨視的ドメインの電子的性質の違いが、より明確に区別できるようになった(50)。図 5-6(c)(d)は、(c) 低温(20 K, τ_{fast} に対応)、(d) 高温(124 K, τ_{slow} に対応)における過渡吸収スペクトル(0.1 ps)を示す($I_{\text{ex}} = 0.01 \text{ mJ/cm}^2$)。いずれも、光学ギャップの消滅を反映した吸収の増加を示すが、低温では、平坦な形状が観測されるのに対し、高温では、低エネルギー側にスペクトルの重率があつてよりドルーゼ的に見える。このこともまた、 τ_{slow} が、準巨視的な金属ドメインに対応するという解釈を支持する。

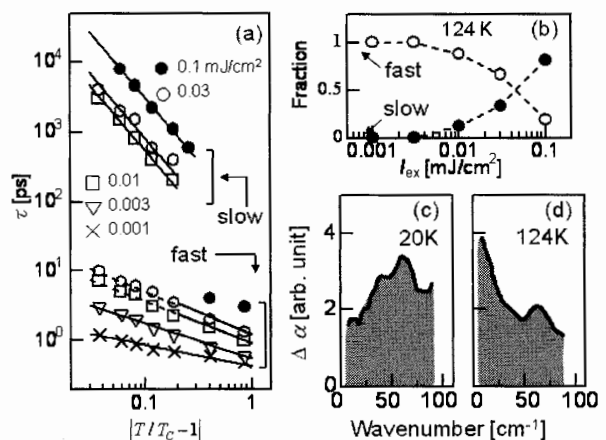


図 5-6

5-4 まとめ

電荷秩序系の有機伝導体 $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$, $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ における光誘起絶縁体－金属転移を、フェムト秒ポンププローブ分光の結果から議論してきた。これらの物質の光誘起絶縁体－金属転移

は、分子 100 個程度からなる微視的な金属ドメインの瞬時生成によって開始する(図 5-5(a))。 $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ では、この微視的な金属ドメインが、準巨視的なドメインに凝集して安定化するのに対し(図 5-5(c)), $\theta(\text{ET})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ においては、絶縁体と金属の構造(対称性)の違いが大きいので、巨視的な金属相を形成するには至らない(図 5-5(b))。いずれの物質においても、初期過程である微視的な金属ドメインの生成では、電子的な応答が主役を演じ、 $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$ におけるドメインの凝集には、電子-格子相互作用も重要な寄与をしていると考えられる。これらのドメイン描像は、正直なところ、いわば、実験結果を説明するためのもっともらしい仮説にすぎない。今後、顕微分光や、散乱実験など不均一なドメイン構造に直接アクセスする実験方法を取り入れることが必要となる。

ところで、すでに、一次元モット絶縁体 (4 節) においても議論されているように、金属状態が励起後瞬時(<0.1 ps)に生成することは、HOMO バンドの価数が、 $3/4$ (電荷秩序)や $1/2$ (モット絶縁体)から光励起によってずれると理解することもできる。このようなダイナミックな価数制御というモデルが本当に正しいかどうかは、6 節で再び議論することにして、いずれにしても、物質の構造を大きく変化させる必要がないため、光誘起相転移の高速応答性を可能にする機構として注目されている。しかし、最近、これとは異なったタイプの光誘起絶縁体-金属転移も観測されている(51)。5-1 で触れた $\kappa(\text{ET})_2\text{X}$ 錯体(図 5-1(c))は、二量体化した ET 分子の対を一サイトとするダイマーモット絶縁体である。この物質では、励起直後、二量体を形成する分子配置の変位によって、有効バンド幅 $\hbar\omega_t$ は、ダイマー間のトランスファーエネルギー)が変化し、絶縁体から金属状態への転移が始まる。光誘起絶縁体-金属転移を、価数制御やバンド幅制御に類似の機構によってドライブすることには重要な意味がある。なぜなら、電荷秩序やモット絶縁体の近隣には、しばしば超伝導相や強誘電相があり、価数制御やバンド幅制御によって、それらへ転移するからである。本稿でも一部紹介した、テラヘルツ光領域の過渡測定などによって、今後、更に様々な系における光誘起金属状態の電子的性質が明らかになると

予想される。

また、本稿では、電荷秩序の融解に注目したが、強相関電子系における光誘起相転移の魅力は、絶縁体-金属転移の周辺により複雑な電子相が競合していることにある。そのような競合をうまく利用すれば、単なる秩序の融解だけでなく、別の秩序を再構築することも可能になると予想される。光励起による超伝導、強誘電、強磁性相など秩序形成が期待される。

6: 光誘起相転移のはじめの瞬間を見たい!

前節までに述べてきたように、遷移金属酸化物や低次元有機伝導体などのいわゆる強相関電子系では、光励起をトリガーとする、絶縁体-金属転移や磁気転移などの光誘起電子転移が報告されている。特に、光誘起絶縁体-金属転移、強相関系における光応答の最も劇的な例の一つとして注目され、強誘電性や超伝導状態の光応答(あるいは光誘起超伝導の可能性)との関係からも興味が持たれている。その基本的な仕組みは、クーロン反発によって凍結した電荷が、光照射によって”融解”し、動けるようになると理解されている。元素置換によるキャリアドープとのアナロジーから、”光キャリアドープ”描像光(キャリアの生成によって、電子や正孔の軌道占有の度合いが変化する)による議論がしばしば行われてきたが、詳細はわかっていなかった。その理由は、初期過程があまりにも高速なため、一般に用いられる 100 フェムト秒のパルスでは、そのダイナミクスを捕捉できなかったためである。

ここでは、我々が最近行っている、光の電場振動の 3 周期に対応する極短赤外パルス(中心波長 1.5 μm , パルス幅 12 fs)を用いた、有機物質(電荷秩序型電荷移動錯体 $\alpha(\text{ET})_2\text{I}_3$)に関する研究(60)を紹介したい。なお、このような極超短パルスを用いた測定では、通常の 100 fs パルスを用いた実験とはかなり異なった技術的バックグラウンドが必要となるが、それに関しては、別の機会に譲りたい。

6-1 見えてきた初期過程；光が物質を変える瞬間の超高速スナップショット

前節でも述べたように、近赤外(1.5 μm)光の励起によって電荷秩序が” 瞬時(< 100 fs)に” 融解し、金属状態が効率的($\sim 50\text{--}100$ 分子/1 photon)に生成することが、中赤外光領域の過渡反射分光によって明らかにされている。

図 6-1 (a)に、12 fs 赤外パルスを用いて測定した、電荷秩序の融解を反映する光誘起反射率減少の時間発展を示す(61)。この時間プロファイルは時定数 15 fs の超高速成分と、やや遅い ~ 200 fs の成分からなる。図 6-1 (b)は、フーリエフィルタによって時間プロファイルの高周波(> 200 cm^{-1})振動成分のみを抽出したものである。振動の

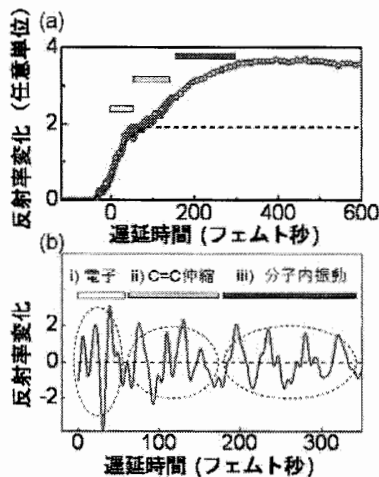


図 6-1

波形には、周期 18, 22, 40 fs の 3 種類の振動が観測される。図 6-2 は、図 6-1 (b)の振動波形をウェーブレット変換を用いた解析によって得たスペクトログラムを示す。

このスペクトログラムは、励起直後(<200 fs)において、振動数の分布が、1800 cm^{-1} から 790 cm^{-1} へと、時間の経過に伴って激しく変化していることを示している。詳細は省くが、図 6-2 から、特定の時間で切り出した時間分解振動スペクトルの形状から、

i) 時間の初期(< 50 fs)に観測される 1800 cm^{-1} の振動は、電荷秩序ギャップを反映した電荷のコヒーレント振動によるものであること、

ii) 励起後 ~ 50 fsにみられるスペクトルのディ

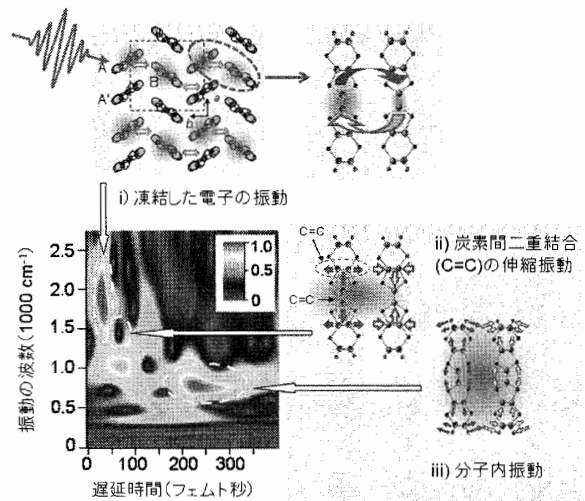


図 6-2

ップは、電荷の振動と、分子内振動(ET 分子の炭素間二重結合の伸縮振動; ν_3 モード)の破壊的干渉によるものであること、

などが明らかになった。このような振動波形の解釈と、反射率変化の立ち上がり時間(15 fs, ~ 200 fs)を比較することによって、電荷秩序の光による融解は以下のように起こると考えることができる。

すなわち、互いに反発しあって凍結している電子は、光の電場によってコヒーレントな振動(周期 18 フェムト秒)を始め、この振動によって金属状態への融解が駆動される。さらにこの電子のコヒーレント振動が、50 fs 以内に原子の振動(周期 22 フェムト秒)と相互作用し始める様子を、電子と原子の干渉として観測した。電荷秩序の光融解(光誘起絶縁体-金属転移)の初期過程において、こうした相関電子のコヒーレンスが維持されていることは、このプロセスが、光ドープによる軌道占有の変化などではなく、図 6-3 に示すように、むしろ電子の振動というよりダイナミックな描像によって記述するべきであることを示している。

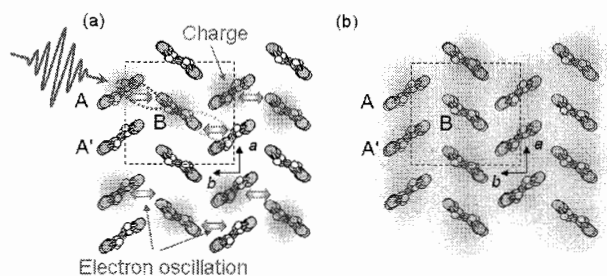


図 6-3 ((61)から転載)

6-2 そしてどこへ向かうのか？

以上の結果は、光誘起相転移において、光-電子-原子の相互作用の素過程を実時間で捕らえた初めての例といえる。5-1で述べたように、ET分子を基本単位とする二次元の電荷移動錯体は多数存在し、その分子配列の仕方によって、電荷秩序、モット絶縁体、金属、超伝導など多彩な物質相を示すことはよく知られている。我々はこれらの物質群においても系統的な探索を始めており、既に、物質ごとに、異なる初期過程が得られることを明らかにしている。これらの結果は、光励起状態において、電子相関と電子-格子相互作用が、どのように協力、競合しているのか？という基本的な疑問に答えてくれるはずである。

”強相関電子系の光応答の初期ダイナミクスは、何を測ってもとにかく速い(でもなにもわからない!)”といわれて既に久しいが、電子の運動エネルギーやクーロン反発エネルギーの逆数に対応するパルス幅のプロブを用いることによって、物質の個性が、ダイナミクスとしてようやく具体的に見えようとしている。

最後に、現在進行中の研究についても触れておきたい。上に述べたように、我々は、光の電場振動3周期に匹敵する極超短パルス光を駆使して、ようやく電子の運動を捉えることができた。しかし、これが本当に光励起”直後”の初期過程なのだろうか？答えは否である。ここで用いている励起光(波長 $1.5\ \mu\text{m}$)によって物質中に生成される電子分極の一周期は約 $4\ \text{fs}$ であって、しかも、今測定に用いているレーザーは、パルス毎に CEP(光電場のキャリア振動と包絡関数の相対位相)が固定されていないため、その情報は失われている。光と物質の相互作用の微視的な描像を得るためには、光パルスの包絡関数ではなく、電場の振動波形に対する直接的な非線形応答を時間領域で捉えることが重要となる。

さらに、これらの結果は、物質のより精密な光操作(マニピュレーション)への展開を考える上で、より重要な意味を持つと我々は考えている。少数原子分子系では、コヒーレント制御と呼ばれる方法によって光化学反応の効率の最適化がおこなわれている。この方法では、複数のフェムト秒パルスによって、物質内に生成した分極や分子振動を

干渉効果によって選択的に増大、相殺させることが重要となる。しかし、少数原子分子系の場合と異なり、強相関電子系における光応答は、複雑かつ高速で進行するため、どのモードを制御すべきなのか、これまでわかっていなかった。光誘起相転移へと繋がる初期過程を捉えることによって、光をあてたら後は自然任せ、ではなく真の意味での光操作への道が開けることを期待したい。

おわりに (まとめにかえて)

光誘起相転移の研究が、今世紀に入ってから急速に盛り上がった理由は主に二つある。一つは、フェムト秒チタンサファイアレーザーやファイバーレーザーをベースとした非線形光学技術の発展である。パラメトリック増幅など高い安定性を持つ、波長可変光源が現実的に稼動し始めた(非専門家でも使えるようになった、という意味)ことによって、超高速光誘起ダイナミクス研究の対象が、赤外光や THz 光領域に特徴的な応答を持つ強相関電子系物質に広がった。もう一つの理由は、物性研究に必要な良質の単結晶および薄膜試料が”用意”されていたことであろう。このことは、1980年代半ばから90年代にかけての有機物超伝導、酸化物高温超伝導や巨大磁気抵抗などのブームに伴って、広範囲かつ徹底的な物質開拓が行われたことによる。

超高速レーザー分光と物質開拓は、もともと異なるコミュニティにおいて行われていた研究である。それぞれの文化が、互いの重要性を認識することによって、異分野交流を図り、(様々な障害を乗り越えて)多くの実りを得たことには重要な意味がある。しかし、今後の展開のためには、さらに新しい技術や概念の導入が必要な時期に来ている。実験手法としては、6節で紹介した、”極超短”パルス光を用いた実験(60)のほか、例えば、時間分解のX線回折(33, 34)や光電子分光(61)など、光吸収や反射以外のプロブについては、今後は、より広範に行われるだろう。また、高強度 THz 光を用いて、電子状態ではなく、フォノンを非線形励起することによる相転移の研究も活発になると予想される(62)。一方、対象物質に関しては、こ

れまであまり光誘起相転移では扱われてこなかった系にも注目すべきである。詳細は別の機会に譲るが、複数の相が競合する結果、well define な長距離秩序が成長していない、より複雑な系なども魅力的な対象となり得る(63-65)。これらの新しいアプローチによって、光と物質の相互作用の研究が、さらに進化、飛躍することを願ってひとまず筆を置きたい。

謝辞

有機伝導体に関する研究は、伊藤弘毅、中屋秀貴、川上洋平、伊藤圭介、深津猛、桜井洋平、海野仁美、安生浩平、石川貴悠（東北大理）、山本薫、薬師久弥、米満賢治(分子研)、佐々木孝彦(東北大金研)の各氏との共同研究によって行われた。また、TTF-CA とニッケル錯体に関する研究は、筆者が産総研/強相関電子技術研究センターに在籍時、岡本博教授(東大新領域)、十倉好紀教授(東大工)らとともに行ったものである。

石原純夫(東北大理)、岸田英夫(名大工)、高橋聡(名工大)、岩野薫(物構研)、妹尾仁嗣(理研)、堀田知佐(京産大)、下位幸弘(産総研)、松枝宏明(仙台電波高専)ほか諸先生方の研究協力と示唆に富む議論に心より感謝いたします。

参考文献

- (1) "Photoinduced Phase Transition" eds. K. Nasu (World Scientific, Singapore, 2004).
- (2) "Special Topic on Photo-Induced Phase Transition and Their Dynamics" eds. M. Gonokami and S. Koshihara, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 011001.
- (3) K. Yonemitsu, and K. Nasu, *Physics Reports* 465, 1 (2008).
- (4) H. Deng, H. Haug, and Y. Yamamoto, *Exciton-polariton Bose-Einstein condensation* Rev. Mod. Phys. 82, 1489 (2010).
- (5) Spin Crossover in Transition Metal Compounds: Topics in Current Chemistry, edited by Gutlich and H. A. Goodwin (2004).
- (6) A. Hauser: J. Phys. Chem. 94, 2741 (1994).
- (7) Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. 84, 3181 (2000).
- (8) T. Tayagaki and K. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 86, 2886 (2001).
- (9) H. Watanabe, H. Hirori, G. Molnar, A. Bousseksou, and K. Tanaka, Phys. Rev. B79, 180405(R)(2009).
- (10) M. Lorenc, J. Hebert, N. Moisan, E. Trzop, M. Servol, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. L. Boillot, E. Pontecorvo, M. Wulff, S. Koshihara, and E. Collet, Phys. Rev. Lett. 103, 028301 (2009).
- (11) T. Yamauchi, A. Nakamura, Y. Moritomo, T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, Phys. Rev. B72, 214425(2005).
- (12) M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. 70, 1039(1998).
- (13) K. Matsuda, I. Hirabayashi, K. Kawamoto, T. Nabatame, T. Tokizaki, and A. Nakamura, Phys. Rev. B50, 4097(1994).
- (14) K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 78, 4257 (1997)
- (15) M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura., Science 280, 1925 (1998)
- (16) M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura. Appl. Phys. B: Lasers Opt. 71, 211 (2000).
- (17) T. Ogasawara, T. Kimura, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, and Y. Tokura, Phys. Rev. B63, 113105(2001).
- (18) M. Matsubara, Y. Okimoto, T. Ogasawara, Y. Tomioka, H. Okamoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 99, 207401(2007).
- (19) D. Polli, M. Rini, S. Wall, R. W. Schoenlein, Y. Tomioka, Y. Tokura, G. Cerullo, and A. Cavalleri, Nature Mater. 6, 643 (2007)
- (20) M. Rini, R. Tobey, N. Dean, J. Itatani, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. W. Schoenlein, and A. Cavalleri, Nature (London) 449, 72 (2007).
- (21) H. Matsuzaki, H. Uemura, M. Matsubara, T. Kimura, Y. Tokura, and H. Okamoto, Phys. Rev. B79, 235131 (2009).
- (22) Y. Kanamori, H. Matsueda, and S. Ishihara, Phys. Rev. Lett. 103, 267401(2009).
- (23) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee, Phys. Rev. Lett. 46, 253 (1981).
- (24) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito and T. Koda, Phys. Rev. B 42, 6853 (1990) .
- (25) S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura and T. Luty, J. Phys. Chem. B 103 , 2592 (1999).
- (26) T. Suzuki, T. Sakamaki, K. Tanimura, S. Koshihara and Y. Tokura, Phys. Rev. B 60 , 6191(1999).
- (27) S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 88, 57402 (2002).

- (28) H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 70, 165202 (2004).
- (29) K. Tanimura, *Phys. Rev. B* 70, 144112 (2004).
- (30) 岩井伸一郎、岡本博、十倉好紀、*表面科学* 23, 672 (2002).
- (31) S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* 96, 057403 (2006).
- (32) Shinichiro Iwai and Hiroshi Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 75, 011007(2006).
- (33) E. Collet, M. H. Lemée-Cailleau, M. Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller and S. Techert, *Science* 300, 612 (2003).
- (34) Laurent Guérin, Johan Hébert, Marylise Buron-Le Cointe, Shin-ichi Adachi, Shin-ya Koshihara, Hervé Cailleau, and Eric Collet, *Phys. Rev. Lett.* 105, 246101 (2010).
- (35) H. Uemura and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* 105, 258302(2010).
- (36) K. Toriumi, Y. Wada, T. Mitani, S. Bandow, M. Yamashita and Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 2341(1989).
- (37) H. Okamoto, K. Toriumi, T. Mitani and M. Yamashita, *Phys. Rev. B* 42, 10381(1990).
- (38) S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 91, 57401(2003).
- (39) 岩井伸一郎、岡本博、*固体物理* 38, 677, (2003)
- (40) T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, "Organic Superconductors" (Springer, Berlin, 1998).
- (41) 鹿児島誠一, *低次元導体* (裳華房, 2000)
- (42) "Molecular Conductors" eds. P. Batail, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4887.
- (43) "Special Topic on Organic Conductors" eds. S. Kagoshima, K. Kanoda, and T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75 (2006) 051001.
- (44) N. Tajima, J. Fujisawa, N. Naka, T. Ishihara, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 74 (2005) 511.
- (45) M. Chollet, L. Guerien, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, A. Adachi, S. Koshihara: *Science* 7 (2005) 86.
- (46) H. Okamoto, K. Ikegami, T. Wakabayashi, Y. Ishige, J. Togo, H. Kishida, and H. Matsuzaki: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 037405.
- (47) S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 097402.
- (48) S. Iwai, K. Yamamoto, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B* 77, 125131 (2008)
- (49) K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 074709 (2008).
- (50) H. Nakaya, K. Itoh, Y. Takahashi, H. Itoh, S. Iwai, S. Saito, K. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B* 81, 155111(2010).
- (51) Y. Kawakami, S. Iwai, T. Fukatsu, M. Miura, N. Yoneyama, T. Sasaki, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* 103, 066403(2009).
- (52) 岩井伸一郎、*日本物理学会誌* 63, 361(2008).
- (53) N. Miashita, Y. Tanaka, S. Iwai, and K. Yonemitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 034708(2010).
- (54) H. Gomi, A. Takahashi, T. Tastumi, S. Kobayashi, K. Miyamoto, J. D. Lee, and M. Aihara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 034709 (2010).
- (55) S. Miyashita and K. Yonemitsu, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 245112.
- (56) T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 (2007) 113702.
- (57) 西尾豊 私信
- (58) W. ゲプハルト, U. クライ, 「相転移と臨界現象」(吉岡書店 1992).
- (59) X. J. Liu, Y. Moritomo, A. Nakamura, H. Tanaka, and K. Kawai, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 100401(R).
- (60) Y. Kawakami, T. Fukatsu, Y. Sakurai, H. Unno, H. Itoh, S. Iwai, T. Sasaki, K. Yamamoto, K. Yakushi, and K. Yonemitsu, *Phys. Rev. Lett.* 105, 246402 (2010).
- (61) L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. Cornaglia, A. Georges, and M. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* 97, 067402 (2006).
- (62) M. Jewariya, M. Nagai, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 105, 203003 (2010).
- (63) M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, Y. Uesu, C. Hotta, *Phys. Rev. B* 82, 125119(2010).
- (64) M. Naka and S. Ishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 063707 (2010).
- (65) C. Hotta, *Phys. Rev. B* 82, 241104(R)(2010).