

## 一次元モット絶縁体の励起子共鳴励起による特異な光学応答

物質系専攻 47-156016 柿崎 貴央

指導教員：岡本 博（教授）、貴田 徳明（准教授）

キーワード：励起子、強相関電子系、一次元モット絶縁体、非線形光学応答

### 1. 序論

モット絶縁体は、巨大な三次の非線形光学効果や高効率の光誘起金属化を示す。そのため、三次の非線形光学効果の一種である二光子吸収や、光誘起金属化による吸収（反射率）変化を利用した超高速光スイッチングデバイスへの応用が期待されている。しかし、二光子吸収における実励起の発生や光誘起金属化における物質の温度上昇の効果などを考慮すると、機能自体にもまだ多くの問題が残されている。

一次元モット絶縁体では、最低の奇と偶の励起子準位間のエネルギー差は小さく、二つの励起子状態はほぼ縮退する。また、両者の波動関数の形状が位相を除いて似通っていることから、励起子間の遷移双極子モーメントが大きくなり、それが大きな三次の非線形光学効果の主たる要因となっている。そのような特徴的な励起子状態においては、単純な三次の非線形光学効果とは異なる新しい非線形かつ高速の光学応答を見出せる可能性がある。また、このような励起子に関係した光学応答について詳細な知見を得ることは、光による物性制御を実現することにおいても重要である。強相関一次元電子系では、スピンと電荷の自由度が分離することが知られており、電荷応答に基づく光学応答を観測するのにも適していると考えられる。

以上の背景を踏まえ、本研究の目的は、一次元モット絶縁体において、超短パルス光を用いた励起子の共鳴励起を行うことにより、新しい超高速非線形光学応答を観測することとした。

### 2. 実験方法

試料の共鳴励起を行い、その反射率変化のダイナミクスを観測するために、フェムト秒レーザーパルスによるポンプ-プローブ測定法を用いた。チタンサファイア再生増幅器から出射する光パルス（中心波長：800 nm、繰り返し周波数 1 kHz）を二つに分け、それぞれの光を OPA (Optical Parametric Amplifier) に入射する。ポンプ光の光子エネルギーは、対象とした試料の励起子遷移のピークのエネルギーに設定し、プローブ光の光子エネルギーは、共鳴励起のエネルギーを中心として変化させた。また、電子系の運動を実時間で観測するためには、数十 fs 以下の高い時間分解能が必要となる。ポンプ-プローブ測定の方法は、用いる光パルスのパルス幅のみによって決まる。そのため、本研究で対象とする系における電子系の運動を観測するには、約 10 fs 以下の短い時間幅のパルス光の発生が必要となる。本研究では、そのための方法の一つとして NOPA (Noncollinear Optical Parametric Amplifier) を採用し、その光学系の構築を行った。これにより、時間幅約 8 fs のパルスの発生に成功した。測定系の時間分解能は、約 11 fs である。

### 3. 一次元モット絶縁体におけるバイエキシトンの観測

ET-F<sub>2</sub>TCNQ (bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene-difluorotetracyanoquinodimethane) は、ドナー (Donor : D) である ET 分子から、アクセプター (Acceptor : A) である F<sub>2</sub>TCNQ 分子に電子が一個移動したイオン性の電荷移動錯体である [1]。F<sub>2</sub>TCNQ 分子は、周囲の分子との相互作用が小さい（波動関数の重なりが小さい）ことから、ほぼ孤立していると考えてよい。ET 分子間の波動関数の重なりは *a* 軸方向で大きく、ET 分子からなる half-filled の一次元鎖がこの物質の電子物性を支配している。ET 分子間のオンサイトクーロン反発 *U* が大きいために、この物質は、モット絶縁体となる。図 1 の黒線は、この物質の *a* 軸方向の偏光に対する反射率 (*R*) スペクトルを示している。約 0.69 eV に、シャープなピーク構造がある。これが、モットギャップに対応する遷移であるが、

これまでの研究から、この遷移は励起子によるものであることが明らかとなっている。

ポンプ光の光子エネルギー0.694 eV（電場は一次元鎖である  $a$  軸に平行）としたときの反射率変化 ( $\Delta R$ ) スペクトルを図1に示す。励起後 0 ps, 0.5 ps, 1 ps, 3 ps, 8 ps での反射率変化値をプロットしてある。励起子遷移に対応する反射の強度が減少し、その低エネルギー側で、低エネルギーに向かって増加する反射率変化が見られる。また、励起子遷移のわずかに低エネルギー側にもシャープな反射率の増加が観測された。

先行研究では、同じ物質において、モットギャップより十分大きい 1.55 eV のポンプ光で励起した場合の反射率変化が測定されている。そこでは、低エネルギーに向かって単調に増加する反射率変化が観測され、絶縁体-金属転移によるものと解釈されている [2]。しかし、この 1.55 eV 励起の場合には、励起子遷移の低エネルギー側のシャープな構造は観測されなかった。このことから、この構造は、励起子に特有の光学応答によるものであると予想される。このピーク構造の要因としては、バイエキシトン生成が考えられる。一次元モット絶縁体の励起子は、ホロンとダブロン間にクーロン引力が働くことによって安定化している。一次元鎖上に励起子が二つ生成した状態を考えると、励起子二つが遠く離れて生成される（励起子同士の相互作用を無視できる）場合と励起子二つが隣接して生成される場合（バイエキシトンの場合）を考えると、後者の方がクーロン引力によるエネルギーの利得が大きい。クーロン引力が、ホロンとダブロンがいる分子間の距離に反比例するという簡単な近似を用いると、実験で現れたピーク構造のエネルギー位置をほぼ再現できることがわかった。

バイエキシトンの生成を確かめるために、東京理科大学の遠山教授に第三近接サイトのクーロン相互作用まで考慮した拡張ハバードモデルによる理論解析のシミュレーションを行っていただいたところ、このピーク構造をバイエキシトンによるものと考えてうまく再現できることが明らかとなった。

#### 4. 一次元モット絶縁体における励起子準位間の量子振動の観測

次に、ハロゲン架橋ニッケル錯体  $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$  ( $\text{chxn}=\text{cyclohexanediamine}$ ) を対象に、NOPA から発生させた超短パルス光を用いて、超高速の励起子ダイナミクスの観測を試みた。

ハロゲン架橋ニッケル錯体は、 $b$  軸方向にニッケルイオン  $\text{Ni}^{3+}$  と塩素イオン  $\text{Cl}$  が交互に配列しており、一次元電子系を形成する。また、 $\text{Cl}$  の  $p$  バンドから  $\text{Ni}$  の  $d$  バンドへの電荷移動 (CT) 励起が最低励起となっており、この遷移が光学ギャップ ( $\sim 2.0$  eV) に対応する。したがって、この

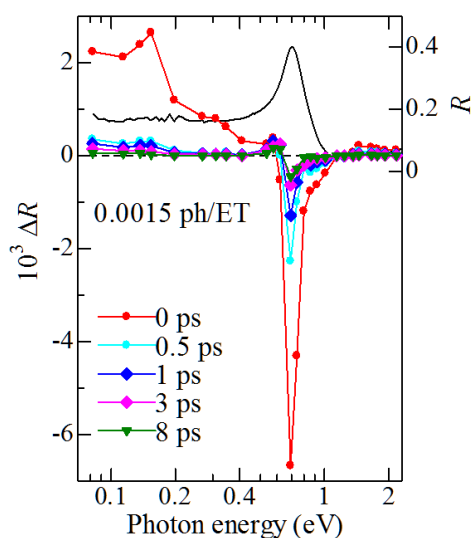


図1 反射率スペクトル(黒線)、および、励起子を共鳴励起した場合の反射率変化スペクトル(ドット)

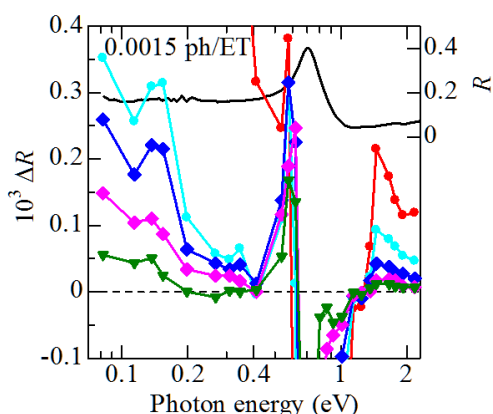


図2 反射率変化スペクトルにおけるピーク構造の拡大図

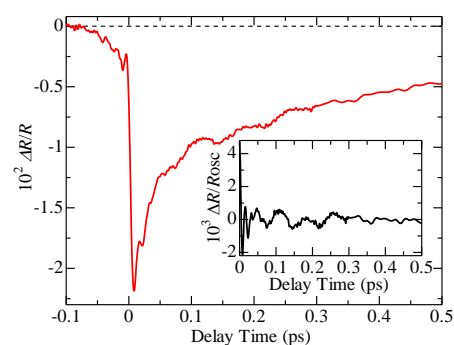


図3  $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$  における反射率変化及び振動成分。挿入図は振動成分を示す。

系はモット絶縁体の一種であるが、正確には電荷移動型絶縁体に分類される。この系においても、この 2 eV のピークは、励起子によるものであることがわかっている。そこで、励起子を共鳴励起した後の励起状態のダイナミクスを、ポンププローブ反射分光により調べた。ポンプ光とプローブ光には、いずれも、NOPA で発生した中心の光子エネルギーが約 2 eV の光を用いた。

実験により得られた反射率変化の時間発展を、図 3 に示す。励起後すぐに、いくつかの振動構造が観測された。振動構造に対してフーリエ変換およびウェーブレット変換を行い、振動成分のスペクトルとその時間変化を求めた (図 4)。これらを詳細に解析したところ、0.029 eV (230  $\text{cm}^{-1}$ )、0.056 eV (450  $\text{cm}^{-1}$ )、0.074 eV (600  $\text{cm}^{-1}$ )、0.25 eV (2000  $\text{cm}^{-1}$ ) という 4 つの振動構造があることがわかった。定常ラマン散乱スペクトルとの対比から、230  $\text{cm}^{-1}$  と 450  $\text{cm}^{-1}$  の 2 つの振動モードは、それぞれ、Ni-Cl の対称伸縮振動モードと Ni-N の対称伸縮振動モードであると結論した。残り 2 つの振動は、ラマン散乱に対応する振動が観測されていないことから、電子系の応答によるものと考えるのが妥当である。この物質は、これまでの非線形分光の結果から、励起子準位の構造が四準位モデルによってよく再現されており、各励起子準位のエネルギーの値が正確に見積もられている[4]。この観測された 2 つの振動は、これらの励起子準位間のエネルギー差と良く対応している。このことから、励起子準位間のコヒーレントな振動が観測されているものと考えられる。これは、定性的には、次のように理解される。光照射によって、物質内では基底状態にある電子が各励起子準位へ励起される。このとき、一つの固有状態ではなく様々な励起子状態の重ね合わせの状態が形成されている。また、それに伴い、各励起子準位間のエネルギー差に対応する量子振動が生じる。

## 5. 総括

Half-filled の一次元モット絶縁体である ET-F<sub>2</sub>TCNQ と [Ni(chxn)<sub>2</sub>Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> において、励起子を共鳴励起した場合の光学応答を調べた。ET-F<sub>2</sub>TCNQ においては、パイエキシトンに対応する誘導吸収を観測した。この吸収が、理論解析によるシミュレーション結果でよく再現することが明らかとなった。これは、強相関係でパイエキシトンを観測した初めての結果である。

[Ni(chxn)<sub>2</sub>Cl](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> においては、時間幅が 8 fs の極短パルス光を用いることによって、励起子準位間のコヒーレントな振動を観測することに成功した。これらは、いずれも、強く相互作用する多体系である強相関係に特有の光学応答である。今後の課題は、このような現象の物理的機構を詳細に解明し、新たな知見を得ることで、光スイッチングデバイスなどの光による物性制御の実現を目指すことである。

## 参考文献

[1]T. Hasegawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. Solid State Commun. **103**, 489 (1997). [2]H. Okamoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 037401(2007). [3]M. Ono *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 085101 (2004). [4]M. Ono, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 087401 (2005).

## 学会発表

日本物理学会 第 71 回秋季大会 13aAL-13 (口頭発表) 柿崎貴央、宮本辰也、遠山貴巳、岡本博、他 その他口頭 1 件、ポスター 1 件

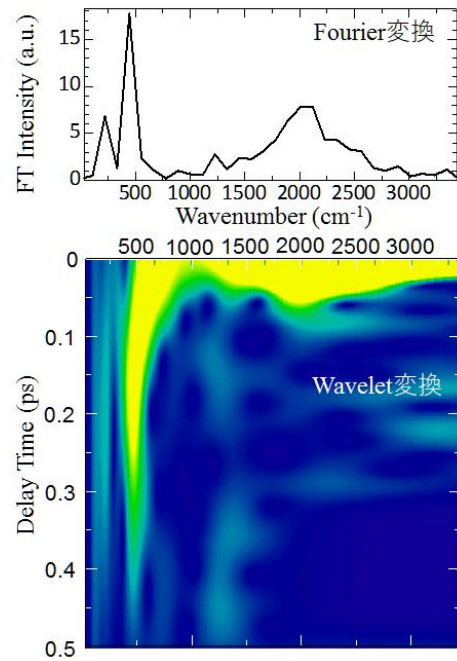


図 4 振動成分のフーリエ変換スペクトルとウェーブレット変換スペクトル