

米 満 賢 治 (助教授)

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

- a) 有機電荷移動錯体の中性イオン性および強誘電相転移近傍の異方的緩和過程
- b) 有機電荷移動錯体の光誘起相転移におけるフォノンコヒーレンス
- c) 2 段転移スピנקロスオーバー錯体の平衡と非平衡での中間相安定性の違い
- d) 1 次元ハロゲン架橋金属錯体の光照射後における光学伝導度の低エネルギー構造
- e) 量子臨界点近傍の巨大応答と光誘起電子物性
- f) 1 次元有機モット絶縁体の電界効果トランジスタの両極性発現機構

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 交互積層型電荷移動錯体TTF-CAの圧力温度相図にはドナー・アクセプター間の電荷移動量と二量化に伴う電気双極子の秩序度に応じて強誘電イオン性相、常誘電イオン性相、中性相が現れる。光照射により強誘電イオン性相と中性相の間を両方向とも3次元的に転移させられることが最近確立された。イオン性相から中性相への光誘起ダイナミクスは特に光照射後の短時間領域で詳しく調べられているが、長時間領域および中性相からイオン性相への光誘起ダイナミクスはそうでない。短時間では相互作用によるダイナミクスが支配的なのに対し、長時間では散逸が効いて時間発展に確率的要素は入る。そこで電荷移動量と電気双極子の向きに対応した3状態間の古典相互作用モデルのマスター方程式による確率的時間変化を調べた。平均場の範囲で安定相から準安定相への転移が逆向きと異なり遷移確率に非対称性が必要なことがわかった。現実の系では強い異方性があり、双極子間相互作用と電荷移動量間相互作用の比が方向によって極端に違っている。これを取り入れるために局所相関を扱う方法を用い、方向に依存した局所相関の時間変化を追った。相互作用の弱い方向の緩和が強い方向と比べてずっと遅くなることを半解析的に示した。
- b) 交互積層型電荷移動錯体TTF-CAではイオン性相から中性相へと、中性相からイオン性相への光誘起相転移が知られているが、そのダイナミクスに定性的な違いがあることが実験で示唆され、これまで理論的な考察を行ってきた。特に前者のダイナミクスでドメイン壁の運動に由来する遅い振動と光学的な格子振動に由来する振動が直接見えていて、それを計算で解析してきた。ここではコヒーレンスの相転移の向きによる違いを調べるために、1次元拡張パイエルス・ハバードモデルを用い、ダブルパルスを受けた後の平均場中電子の波動関数と古典的な格子変位の結合した時間変化を追った。イオン性相から中性相への転移ではコヒーレンスが強く、二つのパルス誘起ダイナミクスの干渉がはっきりみえた。つまり、ダブルパルスの間隔が光学振動数の整数倍で相転移が起きやすく、半整数倍で起きにくい。逆に中性相からイオン性相への転移ではコヒーレンスが弱いものの干渉効果がみえた。これは最近のダブルパルスの実験結果と対応する可能性がある。他の有機導体の光誘起相転移でもフォノン由来のコヒーレンスが観測されつつあり更なる検証が必要だ。
- c) 温度降下とともに高スピン相から中間相そして低スピン相へ2段転移するスピנקロスオーバー錯体がいくつか知られている。中には低スピン相で光照射すると中間相がはっきり現れるものもある。ところで $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ は光照射中の高スピン率変化に協調性が見られるとして注目を浴びた錯体である。そこでは平衡状態の中間相が狭

い温度領域で現れるが、高スピンと低スピンが秩序的に配列した相であることが最近確かめられた。一方、低スピン相を光照射した詳しい実験では、中間相を経由せずに高スピン相に転移するのが謎であった。結晶構造に基づく古典スピンモデルとして、二量体の内外および副格子の内外で相互作用の競合するモデルを我々は提案していた。異なる副格子上のスピン間相互作用は、平均場近似の範囲内では二量体の内外によらず和としてしか物理量に効いてこない。しかしモンテカルロ計算で相関関数を正しく扱うと、二量体の内外の相互作用が異なる効果をもつことがわかった。現実的なパラメタではたしかに中間相が熱平衡で安定して現れるが、光照射中の非平衡状態では不安定で現れにくく、実験と矛盾しないことがわかった。

- d) 1次元ハロゲン架橋金属錯体(MX鎖)は、遷移金属(M)とハロゲン(X)が交互に並んだ1次元鎖物質であり、Mに依存して系の状態を大きく変えることでよく知られている。例えばM = Niの場合は1つのM原子に1つの電子が存在し系はモット絶縁相となるのに対し、M = Pdの場合は電荷密度波相と呼ばれる相に属し、電子を2つ有するM原子と1つも持たないM原子が交互に並んだ構造をとる。近年これらのMX鎖に光照射を行った際の電子状態変化を観測する実験が行われ、その結果Ni錯体では光学伝導度に金属的低エネルギーピークが現われるのに対し、Pd錯体ではそのようなピークは現れないことが示された。我々はこの光学応答の違いを説明することを目的として研究を行った。その結果、モット相においては金属的ピークに対応する明白な低エネルギーピークを観測したのに対し、電荷密度波相では極めて弱いピーク構造のみを観測し、実験と一致することを確かめた。この違いは、両相における第一光学励起と第二光学励起との行列要素の大きさの違いに帰着させられ、またこの結果は非線形光学応答の結果とも矛盾しないことが分かった。
- e) 量子常誘電体SrTiO₃では同位体置換や紫外光照射などで誘電率が增大することが発見された。光照射によって注入された電子の易動度は比較的高いこともごく最近になり観測された。格子変位と結合した電子はフォノンを引きずって動くため、通常は有効質量がとて重くなる。従って、電子が巨大な誘電率増大を引き起こすこととその易動度が高いことが同一起源の物性かどうかは問題である。この全く新しい現象は、量子臨界点付近の大きな量子揺らぎと結合した電子の挙動が本質的である。電子がなくても同位体置換で量子誘電転移するので、量子イジングモデルに結合した少数電子問題を考えた。擬スピン変数で表された格子変位による電子ホッピングの変調を電子-擬スピン相互作用として導入した結果、量子臨界点近傍の無秩序側に位置していた系が電子注入により秩序相側へシフトすることが分かった。電子がまとう擬スピンの雲が広がっているために、その有効質量があまり重くならないこともわかった。
- f) 最近、擬1次元有機モット絶縁体の(BEDT-TTF)(F₂TCNQ)単結晶を用いた電界効果トランジスタ(FET)で両極的な電流-ゲート電圧(IV)特性が報告された。バンド構造に由来する真性半導体である電荷移動錯体やカーボンナノチューブを用いたFETでは、ショットキー障壁がIV特性に大きく影響することが知られている。後者ではソース/ドレイン電極との仕事関数差が有限である限り、ゲート電圧の正負に関して非対称で一般に単極になる。モット絶縁体の実験結果は結晶と電極の界面で形成されるショットキー障壁が電子相関と絡むことで電子注入と正孔注入に対して同様の影響を及ぼすことを意味する。この両極的なIV特性の起源を調べるために1次元ハバードモデルなどに基づいて計算を行った。結晶と電極の仕事関数の差を埋めるためにスカラー・ポテンシャルが現れ、ポワソン方程式に従う。その境界値がゲート電圧とドレイン電圧に依存する。そこで得られるショットキー障壁は電子間相互作用のもたらすポテンシャルと同様に電荷密度分布と自己無撞着に数値的に求まる。モット絶縁体のときにだけIV特性が両極的になるのは、ショットキー障壁が高いほうのゲート電圧極性で電子相関の効果が弱まるためであった。

B-1) 学術論文

J. KISHINE, T. LUTY and K. YONEMITSU, “Ferroelectric Phase Transition, Ionicity Condensation, and Multicriticality in Charge-Transfer Organic Complexes,” *Phys. Rev. B* **69**, 075115 (5 pages) (2004).

T. LUTY and K. YONEMITSU, “On Thermo- and Photo-Induced Symmetry-Broken Transformation in Spin-Crossover Complex; Cooperative Activation,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1237–1243 (2004).

K. YONEMITSU, “Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: I. Threshold Behavior in Ionic-to-Neutral Transition,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2868–2878 (2004).

K. YONEMITSU, “Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: II. Linear Behavior in Neutral-to-Ionic Transition,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2879–2886 (2004).

K. YONEMITSU, “Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: III. Interference Caused by a Double Pulse,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2887–2893 (2004).

N. MAESHIMA, K. OKUNISHI, K. OKAMOTO and T. SAKAI, “Frustration-Induced η Inversion in the $S = 1/2$ Bond-Alternating Spin Chain,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 127203 (4 pages) (2004).

Y. MORITA, Y. HATSUGAI and Y. OTSUKA, “Quasiparticle Structure in the Vicinity of the Heisenberg Model in One and Higher Dimensions,” *Phys. Rev. B* **70**, 245101 (5 pages) (2004).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. OTSUKA and Y. HATSUGAI, “Fermi Surface of the Periodic Anderson Model Detected by Momentum-Resolved Charge Compressibility,” *Physica B* **329**, 580–581 (2003).

Y. OTSUKA and K. YONEMITSU, “Two-Step Photo-Induced Phase Transitions in a Two-Sublattice Model,” *J. Phys. IV France* **114**, 637–639 (2004).

K. YONEMITSU, “Theory of Optical Phase Control in Charge-Transfer Complexes,” *Proceeding of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals* (2004).

J. KISHINE, T. LUTY and K. YONEMITSU, “Inter-Chain Electrostriction and Pressure-Induced Multicriticality in Charge Transfer Organic Complexes,” *Proceeding of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals* (2004).

B-4) 招待講演

米満賢治, 「有機電荷移動錯体における光誘起相転移のダイナミクスとコヒーレンス」, ナノサイエンス第2回公開シンポジウム, 岡崎, 2004年2月.

前島展也, 「フラストレートした $S = 1/2$ ボンド交替鎖の磁場誘起整合 - 非整合転移」, 特定領域研究「磁場が誘起する磁性体の新量子現象」平成16年度研究会, 箱根, 2004年5月.

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Phase Dynamics in Organic Charge-Transfer Complexes,” 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON’04), Krakow (Poland), July 2004.

K. YONEMITSU, “Coherence in Photoinduced Phase Transitions,” International Seminars on Challenges and Perspectives of Photoinduced Cooperative Phenomena, Wroclaw (Poland), July 2004.

N. MAESHIMA, “Frustration-Induced Enhancement of the Incommensurate Fluctuation in the $S = 1/2$ Bond-Alternating Spin Chain,” International Conference on Statistical Physics of Quantum Systems—Novel Orders and Dynamics—, Sendai, July 2004.

米満賢治, 「光誘起相転移のダイナミクスの理論と実験の歴史と展望——確率論的な発展から決定論的な発展へ——」, 有機固体若手・夏の学校2004, 岡崎, 2004年8月.

K. YONEMITSU, “Theory of Field Effects on One-Dimensional Organic Mott Insulators,” 8th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Okazaki, November 2004.

N. MAESHIMA, “Field-Induced Incommensurate Order in Frustrated Spin Chain,” International Symposium on Quantum Spin Systems (QSS04), Hayama, December 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会名古屋支部委員 (1996-97, 98-2000).

日本物理学会第56期代議員 (2000-01).

日本物理学会領域(分子性固体・有機導体分野)世話人 (2003-04).

学会誌編集委員

日本物理学会誌, 編集委員 (1998-99).

B-10) 外部獲得資金

重点領域研究(公募研究), 「モット転移近傍の準粒子の運動とホール伝導, 非BCS超伝導及び幾何学的位相」, 米満賢治 (1995年).

重点領域研究(公募研究), 「低次元分子性導体の磁場誘起相と量子効果における幾何学的位相と電子相関」, 米満賢治 (1995年).

重点領域研究(公募研究), 「半充填近傍のスピンギャップと束縛対生成に対するフォノンの効果」, 米満賢治 (1996年).

重点領域研究(公募研究), 「微小磁性体中の束縛された電子の運動と伝導性, トンネル現象の研究」, 米満賢治 (1997年).

奨励研究(A), 「二バンド系における強相関電子相と次元クロスオーバー」, 米満賢治 (1998年-1999年).

基盤研究(C), 「低次元分子性導体の電荷秩序と絶縁機構, 光誘起非線型ダイナミクス」, 米満賢治 (2000年-2002年).

基盤研究(C), 「分子性物質の光誘起相転移と非平衡秩序形成」, 米満賢治 (2003年-2006年).

特定領域研究(計画研究), 「極限環境下の分子性導体における集団的な電荷ダイナミクスの理論」, 米満賢治 (2003年-2007年).

産学連携等研究費(NAREGIナノ磁性班), 「分子性物質におけるナノ構造からの非平衡相転移と電子物性」, 米満賢治 (2003年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

分子集合体の非平衡で集団的な変化をもたらす現象として光誘起相転移を中心に研究してきた。光誘起相転移については対象物質や関連する電子物性が急速に拡がりつつある。とりわけ電子的1次元性の強い有機電荷移動錯体では電荷と格子の結合した異なる時間スケールに及ぶ光誘起ダイナミクスが明らかになった。そこではフォノン由来のコヒーレンスが

巨視的振動や干渉効果として現れる。また非線型性の強い閾値挙動や線型挙動が相転移の向きによって現れる。これらをいかに3次元的に長時間にわたって制御できるかは今後の課題である。擬1次元金属錯体や酸化物など電子間相互作用が強く電子格子結合が弱いものは、光誘起変化が線型的かつ超高速に起こる。電子相関を正確に取り入れてスピン揺らぎと電荷揺らぎの関係が明らかになるだろう。さらに量子常誘電ペロブスカイトでも巨大な光誘起物性変化が観測されている。量子臨界点付近の大きな量子揺らぎと電子物性の関連を明らかにしていく予定である。さて、非平衡性と非線型性の強い現象として有機モット絶縁体の電界効果トランジスタの特性がある。バンド絶縁体と違ってモット絶縁体でだけ両極的な電流電圧特性が安定して現れることが理論的にわかった。この新規物性の可能性について追求する。