

氏 名 宮 下 尚 之

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第667号

学位授与の日付 平成15年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 光誘起イオン性中性相転移のダイナミクス

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 平田 文男
教授 小杉 信博
教授 中村 宏樹
助教授 米満 賢治
助教授 岡本 博 (東京大学)

論文内容の要旨

局所的或いは弱い摂動が系の持つ特有の相互作用を媒介としてマクロスコピックな性質に対して大きな変化を与える現象がある。その変化の過程では非線型非平衡ダイナミクスを見ることができる。そのダイナミクスは系の動的な機能と結びついており、系の相互作用の本質を理解しその系への影響を調べる事はその機能の理解に繋がり非線型非平衡現象についての理解を深める。

このような現象の一つに光誘起相転移が挙げられる。光誘起相転移とはある物質に光をあてる事が引き金となってその物質内で協同現象(相転移)が引き起こされる現象である。ここで言う「光をあてる」方法は物質の種類に依存し、長時間の光照射が必要である場合やパルス光である場合がある。

一般に絶縁体等の結晶への光照射後、結晶内の電子が励起され非平衡状態が生じる。その後、振動モード等の他の自由度にエネルギーを放出することで準安定状態に至る。この時、電子格子間の相互作用を介して結晶の一部に局所的な構造変化を伴う場合がある。この局所的な構造変化を伴う光励起現象は光誘起構造変化と言われ従来から知られている。一方で光誘起相転移は光励起後に生じた局所的な構造変化や電子状態の変化が電子間相互作用、格子間相互作用、電子格子相互作用等を通して系全体に広がり、巨視的なスケールで構造や電子状態等が変わるといところが特徴である。

光誘起相転移が起きる物質としてスピנקロスオーバ錯体やMMX錯体、Mn酸化物、電荷移動錯体等が良く知られているが、これらの光誘起相転移メカニズムは物質系に依って少しずつ違う事が実験的事実としてわかっている。しかしながら光励起後、空間的に構造や電子状態等が時々刻々と変化しどのような過程をたどって巨視的な変化(相転移)に至るのかミクロスコピックな視点からそれぞれのメカニズムの詳細はほとんど知られていない。彼の論文のねらいは空間と時間、電荷秩序と格子秩序、そして光励起と言うキーワードを通して、理論的にミクロスコピックな視点から光誘起相転移メカニズムの解明に迫り非線型非平衡現象についての理解をも深めようというものである。

具体的に彼の論文では電荷移動錯体を念頭に置いた遍歴電子系のモデルでの光誘起イオン性中性相転移の電荷格子複合ダイナミクスについて詳しく述べている。この系の代表的な物質にTTF-CAが挙げられる。電荷移動錯体の一つであるTTF-CAはドナー分子(TTF)とアクセプター分子(CA)が交互に一次元方向に積層した構造をとっており擬一次元交互積層型電荷移動錯体と呼ばれている。TTF-CAは常圧下 $T_c = 81$ K以下の低温で格子に二量化歪みを持つ強誘電イオン性相、高温で分子が等間隔に並んだ中性相になる。この物質の特徴は相転移過程で電荷秩序だけでなく格子秩序も変化するところである。電荷移動量はイオン性相では大きく中性相では小さい。電荷移動量の時間及び空間変化を知る事で転移の過程を知る事ができる。実験で得られる反射率変化の時間変化は電荷移動量の時間変化に相当すると考えてよい。さて最近の実験では以下の様な事が知られている。

- ① 電荷移動(CT)励起の場合、イオン性—中性相転移効率の光励起強度依存性に閾値がある。
- ② 反射率変化の詳細な時間依存性が調べられドメイン壁のコヒーレントな振動等が見えている。
- ③ 光誘起イオン性中性相転移が起こる時、第二高調波(SHG)の強度の時間変化と反射率変化の時間変化を比較すると光照射直後にSHG強度は急激に減少しており、反射率変化の時間

変化から予想されるイオン性相から中性相への変化より速く系の中心対称性が回復される事を示している。

この物質の光誘起相転移の理論研究は幾つかあるが最近の実験結果に対してよく説明できる理論は無い。彼はこの系の平衡状態での電子物性を記述するモデルを初めて時間発展させて光誘起イオン性中性相転移における電荷格子複合ダイナミクスを示し、先に述べた実験事実のメカニズムの解明に迫った。

まず光励起強度を変化させて光励起後の系の時間発展を行い、イオン性中性相転移がおこるかどうかを調べる事で彼の計算でも実験①と同様に閾値が見られる事が示された。また電荷移動量の空間及び時間変化を見る事で結果的に中性イオン性相転移が起こらない場合でも、光照射後、小さな中性ドメインが生成ししばらくしてから消滅する事もある事がわかった。

次に電荷移動量の時間変化から②について考察した。電荷移動量の時間変化は大まかに3つのスケールに分けられる事が解った。一つは速い振動で主に2つの振動成分がありこれらは乱雑位相近似 (RPA) での解析で見積もられる中性相とイオン性相での電荷密度揺らぎと電流揺らぎのスペクトルに現れるピークのエネルギーに対応している。二つ目は遅い振動で格子振動から来るものである。三つ目はさらに遅い運動で中性イオン性ドメイン壁 (NIソリトン) の協動的な動きから来ている。

また光励起後、イオン性 (I) 相中に中性 (N) ドメインだけでなく初期状態のI相とは反対方向の分極を持つ小さなイオン性の平均化された分極が電荷移動量の減少より速く0に近づく可能性がある事を示した。これは電荷移動量の減少よりSHG強度が速く減少する③の実験結果の説明になる。

更に光誘起イオン性中性相転移の過程でみられるNIソリトンとI-Iソリトンの競合が転移時間や転移可能性に大きく影響する事が解った。

この様な非平衡ダイナミクスは断熱ポテンシャル的な描像だけでは簡単には議論できない。格子系と電子系という時間スケールの違う運動を空間的かつ時間的に直接見る事によって初めてこのような異種ソリトン間の競合過程などを明らかにする事ができたのである。

今まで光誘起イオン性中性相転移ダイナミクスは暗黙のうちにイオン性相中の中性ドメインがドミノ倒し的な成長をするものと考えられていた。しかし実際に電荷と格子の複合するダイナミクスを行って初めて2つの違う種類のソリトンの生成と競合という、この系の非線型非平衡ダイナミクスを理解する事ができた。この様に彼のおこなった遍歴電子系での電荷格子の複合ダイナミクスは最近の実験結果の説明だけでなく、光誘起相転移メカニズムの解明を進めるにあたって有効な方法であるという事がわかった。

論文の審査結果の要旨

本論文は、中性イオン性相転移という現象が20年以上前から知られており代表的な交互積層型電荷移動錯体である TTF クロラニル結晶について、新しい展開として興味をもたれている光照射による相転移の理論に関するものである。序章および「まとめ」を含む5章から構成されている。

第2章では光誘起相転移について一般的な背景を説明した後、TTF クロラニルの結晶構造や温度圧力相図などの平衡状態の性質と、電子状態を反映する光反射率と格子状態を反映する二次高調波の光誘起変化について紹介している。これまで平衡状態の電子物性については多くの理論研究があるが、光誘起相転移という非平衡現象については、局在電子と結合した格子系の時間発展理論や励起子だけに注目した有効モデル理論など、電子と格子のダイナミクスが結合した状況を説明する理論がなかったことが説明されている。

第3章では1次元拡張パイエルス・ハバードモデルと電子状態に対する非制限ハートリー・フォック近似を用いたことと、電子系に時間依存シュレディンガー方程式、格子系に古典的方程式を用いて時間発展を計算する手法が説明されている。さらに光励起を占有状態の変化とみなすこと、格子の変位と速度に熱ゆらぎに対応する乱雑さを与えたことを説明している。

第4章ではイオン性相を光照射した後の電荷密度と格子変位の時空間での変化の様子が光励起強度と初期に与えた格子揺らぎの大きさに強く依存することが示されている。光励起を強くすると中性ドメインが多く生成し、閾値以上の光励起では中性ドメインがイオン性ドメインにうちかって最終的に全体が中性相になる。イオン性相には分極の異なる相(I相と反I相)があり、光照射後あるいは中性ドメインの消失後に反I相が生成し、I相との間にI-反Iソリトンができる。これは格子揺らぎが大きいほど多くなるが、中性イオン性ドメイン壁と衝突することにより、中性ドメインの成長を遅らせる。I-反Iソリトンが生成することにより、光反射率を左右するイオン性度よりも二次高調波を左右するドナー・アクセプター二量体の乱れの度合いがより速く変化することが説明された。さらに、イオン性度の時間変化をフーリエ変換することによって得られるスペクトルが、励起子効果を受けて若干遅くなるが他よりもずっと速い電子の運動、電子と結合した遅い格子振動、さらに遅い中性イオン性ドメイン壁の運動を反映することを示した。

従来は、非平衡時間発展における電子同士あるいは電子と格子の変化が自己無撞着に扱われなかったために、みえていなかった電子と格子の時間発展の結合する様子がここで初めて示された。さらに、平衡と非平衡の電子物性を同じモデルで説明する道筋が示された。これらの研究成果は4編の原著論文として、Phase Transitions 誌に既に掲載(筆頭著者)、Synthetic Metals 誌に印刷中(筆頭著者)、Molecular Crystals and Liquid Crystals 誌に既に掲載され、Journal of the Physical Society of Japan 誌に要修正で受理見込み(筆頭著者)である。以上のことから、本論文は理論物理の発展に多大な寄与をするものであり、博士論文として十分な内容を有するものであると判定する。

口述試験においては、出願者がその学位論文の内容に基づいて質疑応答の時間も含め約1時間30分の研究発表を行い、その後、30分程度の質疑応答を行った。研究発表は高度な理論的内容が他分野の審査員にもわかるように工夫されており、要領を得たものであ

った。質疑においては、研究の背景に関する質問に対して必ずしも完璧な回答を与えたとは言えないが、研究自身のレベルの高さおよび実験研究の急速な展開のために当該分野を十分に咀嚼することが一般に困難なことを考慮すれば、ほぼ、満足のできる回答を行っていると判断された。語学力に関しては、発表論文はすべて英語で書かれており、十分な素養を備えていると判断した。

公開発表会においては、出願者が所定時間の研究発表を行った後、質疑応答を行った。この中で出願者はよく準備された発表を行うとともに大部分の質問に対して的確な回答を行ったと判断する。

以上により、審査委員全員の一致した評価として、出願者が本学の理学博士として適格であると判定した。