

学位論文

1次元モット絶縁体における光励起状態の  
オージェ緩和

瀬川 真未

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科 複雑系解析学研究室

(相原 正樹教授)

2012年3月

# 目次

第 1 章	序章	1
1.1	1次元モット絶縁体とスピンと電荷分離 . . . . .	1
1.2	1次元モット絶縁体の光励起状態の超高速緩和 . . . . .	7
1.3	オージェ再結合とスピン緩和 . . . . .	7
第 2 章	モデルと計算方法	10
2.1	1次元 PPP モデル . . . . .	10
2.2	乱れ . . . . .	11
第 3 章	乱れがない場合	14
3.1	弱励起 . . . . .	17
3.2	強励起 . . . . .	22
第 4 章	乱れがある場合	30
第 5 章	議論	35
第 6 章	結論	37
第 7 章	今後の課題	38
	参考文献	44

# 第1章

## 序章

1次元モット絶縁体は、光スイッチに適した性質である巨大な光学非線形性と光励起状態の超高速緩和をあわせ持ち、光スイッチの材料として注目を集めている。しかしながら、超高速緩和の起源はまだ明らかになっていない。本研究ではこの超高速緩和の起源を理論的に考察した。

### 1.1 1次元モット絶縁体とスピンと電荷分離

まず最初に、この節では、1次元モット絶縁体と、この系に特有な性質であるスピンと電荷分離とは何かについて説明する。1次元強相関電子系とは、電子の運動が1次元のみに制限されており、電子間に強いクーロン相互作用が働く物質である。

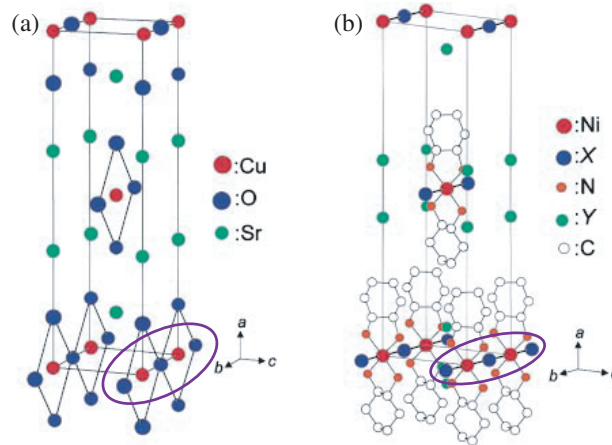


Fig.1.1 1次元強相関電子系の結晶構造 (a)  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ 、(b)  $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{X}]\text{Y}_2$ 。chxn はシクロヘキサンジアミン、X, Y については  $X=Y=\text{Cl}$ 、 $X=Y=\text{Br}$ 、 $X=\text{Cl}$  かつ  $Y=\text{NO}_3$  などの様の多様な組み合わせがある。

Fig. 1.1 に典型的な 1次元強相関電子系の結晶構造を示す。この図から分かる様に (a) に示した  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  においては、Cu と O、(b) に示したハロゲン架橋錯体  $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{X}]\text{Y}_2$  においては Ni とハロゲン X が b 軸方向に交互に並び結合しており、それぞれ一次元鎖を形成している。

ここで、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$  を例にとり、この系が、本研究で用いる、単純な 1 軌道モデルで記述できることを示す。

$[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$  においては、Ni の価数は  $\text{Ni}^{3+}$  となっている。 $\text{Ni}^{3+}$  の最外殻電子となる 3d 軌道は結晶場により、以下の様に分裂し、エネルギーの低い順に 7 個の電子が d 軌道を占有し、 $d_{z^2}$  軌道に不対電子が存在している。ここで b 軸方向を z 方向ととっている。

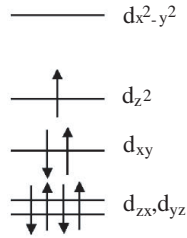


Fig.1.2 Ni<sup>3+</sup> の 3d 軌道の電子配置

この  $d_{z^2}$  軌道の電子は Cl の  $3p_z$  軌道との重なりを通じて、Fig. 1.3 に示す様に隣の Ni 原子の  $d_{z^2}$  軌道に遷移することができる。この  $d_{z^2}$  軌道の電子がこの物質の物性を支配する。

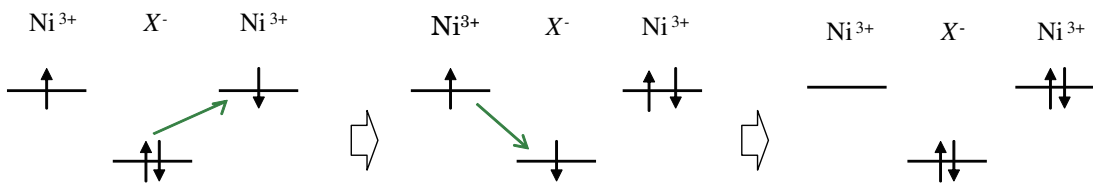


Fig.1.3 [Ni(chxn)<sub>2</sub>X] Y<sub>2</sub> の電子の遷移過程

このような Ni<sup>3+</sup> の  $d_{z^2}$  軌道の電子のみをあらわに考察したモデルが、この物質の有効モデルとして広く認められている。 $d_{z^2}$  軌道の電子の遷移を記述するハミルトニアンは以下の様に与えられる。

$$H = -t \sum_{n,\sigma} c_{n,\sigma}^\dagger c_{n+1,\sigma} \tag{1.1}$$

ここで、 $c_{n,\sigma}^\dagger (c_{n,\sigma})$  は、サイト  $n$  におけるスピン  $\sigma$  を持った  $d_{z^2}$  軌道の電子の生成 (消滅) 演算子であり、クーロン相互作用項は考察されていない。また、前述のように、格子サイトあたり直接考察する  $d_{z^2}$  軌道の電子が一つ存在し、この系の有効モデルは、half-filled

となっている。このように、この有効モデルでは1格子サイトあたりひとつの軌道のみが考察されている。

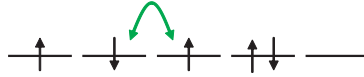


Fig.1.4 隣接サイト（原子）への電子の遷移

$d_{z^2}$  軌道より作られるバンドは half-filled となるから、バンド理論に基づけば、電子状態は金属的になる。しかし、この系においてはクーロン相互作用が強く同一サイトに電子が2個存在する場合、エネルギーが著しく上昇する。これを避けるために、電子は Fig. 1.5 に示した様に各サイトに局在する。

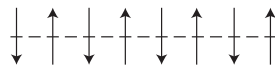


Fig.1.5 局在化した電子における反強磁性 (AF) 磁気秩序

不確定性原理から、このような局在化により電子の運動エネルギーは上昇する。そのために、クーロン相互作用強度は有限の場合には、電子は完全にひとつのサイトに局在化するのではなく、わずかに広がる。どの程度ひろがるかは、クーロン相互作用項と運動エネルギー項との間のバランスで決まる。隣のサイトの電子が同じ向きだった場合、パウリの排他原理により隣のサイトに遷移できなくなり、電子は完全に局在化し、電子のエネルギーを最少化する広がりをもつことができなくなる。その結果、隣接サイトの電子のスピンの平行の場合よりも、反平行の場合のほうが電子のエネルギーは低くなる、これを、隣接サイトのスピンの反平行になった方がエネルギーが低下するようなスピン間相互作用があるとみなすことも可能であり、このような相互作用を運動交換相互作用とよぶ。この運動交換相互作用によって、Fig. 1.5 に示した様に、反強磁性磁気秩序が発生する。

このとき、電子が隣のサイトに遷移するには巨大なエネルギーを要する。よって、これは絶縁体となり、この絶縁体をモット絶縁体と呼ぶ。

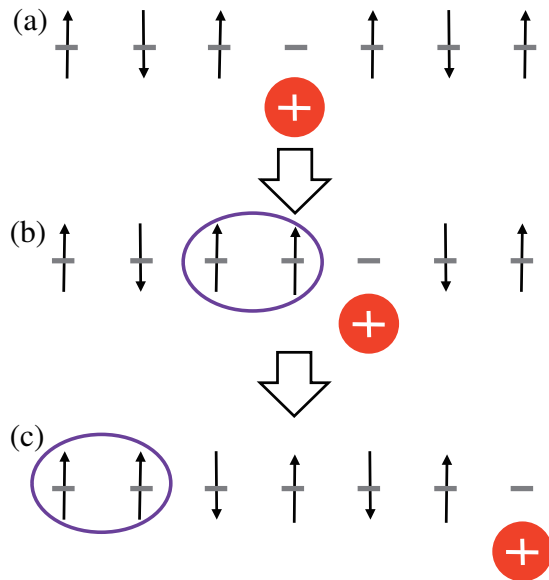


Fig.1.6 ドープされたホロンの運動

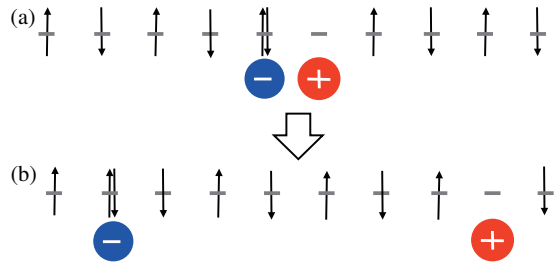


Fig.1.7 光励起状態

次に1次元モット絶縁体にドーピングして、電子の1つを抜くことによって Fig. 1.6(a) の様に空サイトができる。最初に、最も優勢となっているクーロン相互作用エネルギーのみを考えることにする。この空サイトには最近接の電子が移動した場合、二重占有サイトは発生することがなく、遷移に必要なクーロン相互作用エネルギーはゼロである。空サイトの左に隣接する電子が遷移した場合、電子状態は Fig. 1.6(b) の様になる。同様の過程を繰り返すことにより空サイトはエネルギーゼロで運動することができる。次に、スピン間相互作用エネルギーを考える。一方、Fig. 1.6(b) から分かる様に空サイトが運動することにより、スピン励起ができる。このスピン励起も Fig. 1.6(b),(c) に示した様に spin flip により運動することができる。クーロン相互作用エネルギーおよびスピン間相互作用エネルギーを考察しても、空サイトとスピン励起はエネルギーゼロで移動することができる。空サイトとスピン励起は完全に独立に運動する。この空サイトは正の電荷を持つがスピンを持たない。これをホロンという。スピン励起はスピンを持つが電荷を持たない。これを spinon という。このように本来不可分であるスピンキャリアと電荷キャリアが完全に独立に運動することが分かる。この性質をスピンと電荷の自由度の分離と呼

ぶ。このスピン-電荷分離が1次元モット絶縁体の特異な性質の起源となっていると考えられる。

一方、光励起状態では Fig. 1.7(a) の様に2重占有サイトと空サイトが同時に生成される。最初に、最も優勢となっているクーロン相互作用エネルギーのみを考えることにする。2重占有サイトから最近接の1重占有サイトへ電子が移動した場合、二重占有サイトの数は変化せず、遷移に必要なクーロン相互作用エネルギーはゼロである。この図に示したように、同様の過程を繰り返すことにより2重占有サイトも空サイトと同様にクーロン相互作用エネルギーゼロで運動することができる。次に、スピン間相互作用エネルギーを考える。隣接する二重占有サイトか空サイトのどちらかが移動した場合、隣接するスピンの数がひとつ減ることになり、スピンエネルギーが上昇する。しかし、二重占有サイトと空サイトが隣接していない場合は、二重占有サイトと空サイトは自由に遷移することができる。2重占有サイトは負の電荷を持つがスピンを持たない。この電荷キャリアをダブロンと呼ぶ。このとき、Fig. 1.7(b) に示した様に、電荷の運動によって反強磁性磁気秩序は破壊されず、スピン状態は変化しない。これも電荷とスピンの分離に由来している。

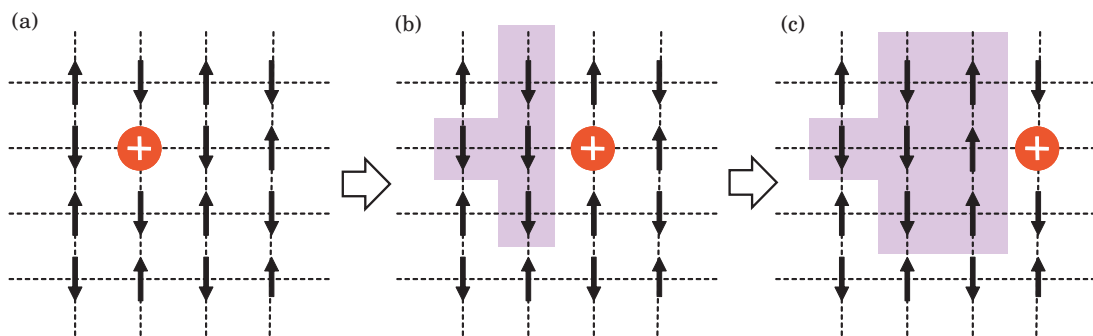


Fig.1.8 2次元系におけるドーブされたホロンの運動

このようなスピンと電荷の完全な分離は1次元強相関電子系に特有のものである。2次元系では Fig. 1.8 の様にホロンの運動によりホロンの進行方向と垂直な方向のスピンの向きが平行となり、反強磁性磁気秩序が破壊される。よってスピン-電荷分離が厳密には成立せず、ホロンの運動は制限される。

前節で述べたように、1次元モット絶縁体における電荷キャリアは、スピン-電荷分離の結果スピンを持たないホロンとダブロンであると考えられ、スピンのフェルミオ



ン性とボゾン性の差異を与えることを考えると、これらは従来の絶縁体や半導体におけるスピンと不可分な電荷キャリアであるホールや励起電子とは本質的に異なったものである。1次元モット絶縁体の特徴のひとつである巨大な光学非線形性は、電荷キャリアが従来の絶縁体や半導体でのそれとは異なるホロンやダブロンであることから生じ、この荷電キャリアの特異性は超高速緩和にも密接に関係していると考えられている。さらに、1次元モット絶縁体においては、化学キャリアドーピングはいまだに成功しておらず、今のところ、光励起は1次元モット絶縁体においてキャリア密度を制御する唯一の手法である。さらに、光は電荷自由度とのみ結合するため、光励起後のスピン運動は、スピンと電荷の自由度の結合を通じて引き起こされる。このように、光励起状態のダイナミクスは、1次元モット絶縁体の特異な電荷キャリアの物理的性質を調べるために極めて重要なステージであると言える。

## 1.2 1次元モット絶縁体の光励起状態の超高速緩和

近年、1次元モット絶縁体である K-TCNQ, Rb-TCNQ, ET-F<sub>2</sub>TCNQ における超高速電荷ダイナミクスがフェムト秒反射分光法によって研究されており、緩和ダイナミクスが電子格子結合の大きさに強く依存することが示されている [10]。K-TCNQ, Rb-TCNQ においては、最近接サイト間の遷移積分の格子配置依存性に由来する電子格子相互作用が強く、ある転移温度でスピン-パイエルズ転移が起こる。K-TCNQ においては、光励起によって2量体化した格子が融解する逆光誘起逆スピンパイエルズ転移が観測されている。[12–16] 転移温度以上の2量体化していない状態からの光励起の場合においては、光生成電荷キャリアが電子格子相互作用の結果ポーラロンとして局在化することがわかっている。[14, 17] 一方、ET-F<sub>2</sub>TCNQ は電子格子相互作用は無視できる程小さく、電荷キャリアの減衰は K-TCNQ, Rb-TCNQ よりも ET-F<sub>2</sub>TCNQ の方がはるかに速い。[8, 10] 電荷ダイナミクスは K-TCNQ, Rb-TCNQ においては、電子格子相互作用に支配されていると考えられるが、ET-F<sub>2</sub>TCNQ においては、純電子的緩和過程が支配的であり、1次元モット絶縁体の電荷キャリア特性の物理的性質を直接的に緩和過程に反映すると考えられる。

## 1.3 オージェ再結合とスピン緩和

そこで本論文では、光励起状態の電子緩和過程に着目し、これにより ET-F<sub>2</sub>TCNQ における光励起状態の超高速緩和を解明することを試みる。電子緩和過程として、オージェ

再結合とスピン緩和による緩和の可能性を考える。

オージェ緩和は、Fig. 1.9 に示したように、励起電子とホール的一对が、クーロン相互作用により一対へと崩壊する現象である。オージェ緩和には、価電子のみが関わるもの、内殻電子と価電子が関わるものなど、多様な過程が含まれる。多くの半導体や絶縁体の光励起状態の緩和は、価電子の組によるオージェ過程が支配している。

しかし、前述のように、1次元モット絶縁体では、荷電キャリアは励起電子とホールではなく、ダブロンとホロンである。本論文では、この特異な荷電キャリアの対によるオージェ緩和を考える。[19–23]



Fig.1.9 光生成された2対の励起電子とホールの対が1つの対に減衰するオージェ緩和過程の模式図。

一般に、オージェ再結合過程は以下の方法で定義される。ハミルトニアンを  $H_0, H_1$  の2つに分割する。主要パートの  $H_0$  では荷電キャリアの数は保存され、残りの摂動部分  $H_1$  はキャリア数を変化させる。  $H_0$  のエネルギー固有状態は荷電キャリアの数が同じ状態の線形結合によって与えられる。摂動  $H_1$  は荷電キャリアの数を保存しないため、荷電キャリアの数が異なる  $H_0$  のエネルギー固有状態間の遷移を誘起する。このようにして、オージェ再結合が引き起こされる。このオージェ再結合の概念は、  $H_1$  を摂動的に扱うことができる時のみ妥当であることは強調されるべきである。従来の半導体や絶縁体において、荷電キャリアは電子とホールなので、  $H_1$  はクーロン相互作用項のうち電子やホールの数を変化させる部分となる。

これを、具体例を用いて説明する。同一サイトに存在する電子間のクーロン相互作用項は以下のように与えられる、

$$U \sum_n c_{n,\uparrow}^\dagger c_{n,\uparrow} c_{n,\downarrow}^\dagger c_{n,\downarrow}, \quad (1.2)$$

ここで、  $c_{n,\sigma}^\dagger$  ( $c_{n,\sigma}$ ) はサイト  $n$  に局在した原子軌道のスピン  $\sigma$  を持った電子の生成演算子 (消滅演算子)  $U$  は同一サイトクーロン相互作用エネルギーである。固体中の電子の軌道はサイトに局在した原子軌道の線形結合 (ユニタリー変換) で表すことができ、逆ユニタリー変換によって原子軌道は固体中の電子の軌道の線形結合で表すことができる。

従って、サイトに局在した原子軌道の生成演算子は、以下のように、励起電子の生成演算子とホールの消滅演算子の線形結合で表すことができる、

$$c_{n,\sigma}^\dagger = \sum_k T_{n,k} e_{k,\sigma}^\dagger + \sum_k S_{n,k} h_{k,\sigma}. \quad (1.3)$$

式 (1.3) を式 (1.4) に代入すると、同一サイトクーロン相互作用項は以下ようになる

$$U \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} (S_{n, k_1} S_{n, k_2}^* T_{n, k_3} S_{n, k_4}^* h_{k_1, \uparrow} h_{k_2, \uparrow}^\dagger e_{k_3, \downarrow}^\dagger h_{k_4, \downarrow}^\dagger + T_{n, k_1} T_{n, k_2}^* S_{n, k_3} T_{n, k_4}^* e_{k_1, \uparrow}^\dagger e_{k_2, \uparrow} h_{k_3, \downarrow} e_{k_4, \downarrow} + \dots), \quad (1.4)$$

ここで、多様な項のうち2項のみを書き表している。ここに書き表した、第一項は励起電子 - ホール対をひとつ増やし、オージェ緩和を引き起こすことがわかる。第二項は逆に励起電子 - ホール対をひとつ減らし、impact ionization を引き起こすことがわかる。このような項を  $H_1$  とする。

しかしながら、このような分割法は1次元モット絶縁体に適用できない。これは1次元モット絶縁体における電荷キャリアはホロンとダブロンであり、従来の半導体や絶縁体の荷電キャリアである電子とホールとは本質的に異なるからである。強相関係におけるオージェ過程は様々な方法で広く研究されている。[24-31] しかしながら、これらの方法は電荷キャリアが電子とホールであるという前提に基づいており、ホロン-ダブロンペアのオージェ再結合過程には適用できない。1次元モット絶縁体においてオージェ再結合を定義するためのハミルトニアンを新しく確立する必要がある。

1次元モット絶縁体の物性を支配していることのひとつに、膨大な低エネルギーのスピンの励起モードの自由度があることがあげられる。そこで、光励起状態の超高速緩和がスピン自由度によるものだと提案されている。[5, 6] しかし、スピン-電荷分離の結果、Hubbard モデルや Pariser-Parr-Pople (PPP) モデルで記述される弱い光励起状態ではスピン緩和は起こらない。[32-34] 乱れがなく、スピン結合定数が均一な場合、電荷キャリアの並進運動はスピン状態を変化させない。しかしながら、乱れをスピン結合に導入すると、光生成電荷の並進運動はスピン運動を誘起する。[35, 36] したがって、スピン-電荷結合は遷移積分に格子振動などによる乱れを入れることによって誘起され、これによって光励起状態のスピン緩和が起きる可能性がある。

これらのことを考慮し、サイトエネルギーと遷移積分に乱れを入れたモデルを用い、1次元モット絶縁体における光励起状態のダイナミクスを調べる。

## 第2章

# モデルと計算方法

### 2.1 1次元 PPP モデル

光との相互作用を考慮した1次元 Pariser-Parr-Pople (PPP) ハミルトニアンを考える。このハミルトニアンは以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}
 H(t) = & \sum_n \gamma_n n_n + \sum_{n,\sigma} \beta_n \{c_{n,\sigma}^\dagger c_{n+1,\sigma} e^{iA(t)} + \text{h.c.}\} \\
 & + U \sum_n c_{n,\uparrow}^\dagger c_{n,\uparrow} c_{n,\downarrow}^\dagger c_{n,\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} V_{n,m} n_n n_m.
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

第1項目はサイトエネルギー、第2項目は最近接サイト間の遷移積分、第3項目は同一サイト間のクーロン相互作用、第4項目は異なるサイト間のクーロン相互作用を表す。

式(2.1) で用いた表記は以下の通りである。

$\gamma_n$ : サイト  $n$  におけるサイトエネルギー

$$n_n = \sum_{\sigma} c_{n,\sigma}^\dagger c_{n,\sigma}$$

$c_{n,\sigma}^\dagger$ : サイト  $n$  におけるスピン  $\sigma$  を持った電子の生成演算子

$c_{n,\sigma}$ : サイト  $n$  におけるスピン  $\sigma$  を持った電子の消滅演算子

$\beta_n$ : サイト  $n$  と  $n+1$  間の遷移積分

$A$ : 光のベクトルポテンシャル

$U$ : 同一サイトクーロン相互作用エネルギー

$$V_{n,m} = \frac{V}{|n-m|} e^{-\kappa(|n-m|-1)}$$

$\kappa$ : スクリーニングパラメータ

$V$ : 最近接サイト間クーロン相互作用エネルギー

## 2.2 乱れ

乱れを取り入れたサイトエネルギー  $\gamma_n$  および最近接サイト間遷移積分  $\beta_n$  は以下のよう  
に与えられる。

$$\gamma_n = \tilde{\gamma}_n, \quad (2.2)$$

$$\beta_n = -1 + \tilde{\beta}_n. \quad (2.3)$$

$$(2.4)$$

ここで、 $\tilde{\gamma}_n$  と  $\tilde{\beta}_n$  は  $\langle \tilde{\gamma}_n \rangle = 0$  と  $\langle \tilde{\beta}_n \rangle = 0$  を満たす乱雑な数とする。また、

$$\langle \tilde{\gamma}_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \tilde{\gamma}_n \quad (2.5)$$

は  $\tilde{\gamma}_n$  の平均を表し、 $N$  はシステムサイズを表す。エネルギーの単位を  $\langle \beta_n \rangle = -1$  となるように定める。 $\langle \gamma_n \rangle$  が変化しても、エネルギー基準が変わるだけで、結果には影響をおよぼさないため、これを 0 に定めることにする。絶対値の平均である  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle$  と  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle$  はそれぞれサイトエネルギーと遷移積分の乱れの大きさを表す。

電子系のハミルトニアン  $H_e$  は  $H(t)$  に  $A(t) = 0$  を代入して得られる。 $H_e$  の基底状態  $|\psi_0\rangle$  からの光吸収スペクトル  $\alpha_0(\omega)$  と  $H_e$  のエネルギー固有状態  $|\psi_k\rangle$  からの誘導光吸収スペクトル  $\alpha_k(\omega)$  は

$$\alpha_k(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[ \langle \psi_k | \hat{J} \frac{1}{\omega + E_k + i\epsilon - H_e} \hat{J} | \psi_k \rangle \right], \quad (2.6)$$

で与えられる。ここで、

$$\hat{J} = i \sum_{n,\sigma} (c_{n,\sigma}^\dagger c_{n+1,\sigma} - c_{n+1,\sigma}^\dagger c_{n,\sigma}), \quad (2.7)$$

は電流演算子の光の偏光方向の成分で  $E_k$  は  $H_e$  の  $|\psi_k\rangle$  に関するエネルギー固有値、 $\epsilon$  は線幅を表す定数である。光吸収スペクトルと誘導吸収スペクトルはランチョス法で計算を行っている。

以下のガウス関数で与えられるベクトルポテンシャルによって記述される励起光パルスを考える。

$$A(t) = A \exp\left(-\left(\frac{t}{T}\right)^2\right) \cos(\omega_c t), \quad (2.8)$$

ここで、パルスの、 $A$  は最大振幅、 $T$  はパルス幅、 $\omega_c$  は中心周波数を表す。この励起光パルスを基底状態に照射した場合の、時間に依存した Schrödinger 方程式を数値的に厳密に解き、光励起状態  $|\psi(t)\rangle$  を求める。様々な自由度間のエネルギー遷移を見るために、時刻  $t$  における電子エネルギー  $E(t)$ 、最近接サイト間スピン間相互作用エネルギー  $E_{SS}(t)$ 、同一サイトクーロン相互作用エネルギー  $E_U(t)$ 、異なるサイト間クーロン相互作用エネルギー  $E_V(t)$ 、運動エネルギー  $E_K(t)$  を考える。これらは、以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned}
E(t) &= \langle \psi(t) | H_e | \psi(t) \rangle, \\
E_{SS}(t) &= \sum_n J_n \langle \psi(t) | \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1} | \psi(t) \rangle, \\
E_U(t) &= \sum_n U \langle \psi(t) | c_{n,\uparrow}^\dagger c_{n,\uparrow} c_{n,\downarrow}^\dagger c_{n,\downarrow} | \psi(t) \rangle, \\
E_V(t) &= \frac{1}{2} \sum_{n,m} V_{n,m} \langle \psi(t) | n_n n_m | \psi(t) \rangle, \\
E_K(t) &= 2 \sum_{n,\sigma} (-1 + \tilde{\beta}_n) \text{Re}[\langle \psi(t) | c_{n,\sigma}^\dagger c_{n+1,\sigma} | \psi(t) \rangle],
\end{aligned} \tag{2.9}$$

ここで  $J_n = 4\beta_n^2/U$  はハイゼンベルグスピン間結合定数、 $\mathbf{S}_n$  はサイト  $n$  におけるスピン演算子を示す。

時間とエネルギーの不確定性関係のため、ある時刻におけるエネルギー状態を正確に観測することはできない事に注意すべきである。そのために、時刻  $t$  における、たとえば、on-site クーロン相互作用エネルギー  $E_U(t)$  をこのようにして求め得たとしても、物理的でない結果が含まれている可能性がある。光励起状態における様々な物理量のダイナミクスは、パンプ プロブ実験によって観測されることが多い。この場合、ある時刻での物理量として、この時刻の前後プロブパルスの継続時間  $T$  程度の時間幅で平均した量が観測される。したがって以下の方法で時間平均した物理量の時間依存を考える。例えば、 $E_{SS}(t)$  の時間平均は

$$\bar{E}_{SS}(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi T}} \int_{-\infty}^{\infty} E_{SS}(\tau) \exp\left(-\left(\frac{t-\tau}{T}\right)^2\right) d\tau, \tag{2.10}$$

で記述され、他のエネルギーの時間平均も同様に記述できる。このようにして求めたエネルギーの精度は、不確定性関係より、 $1/T$  程度であり、これより小さいエネルギーの変化を議論することは意味がない。

本研究の考察する half-filled の場合、ダブロンとホロンの数は同じになる。強い電子間相互作用の極限では、モット絶縁体の基底状態にはホロンもダブロンも存在せず、光励起状態にはホロンとダブロンが存在する。しかし、相互作用が有限の場合には、電荷揺らぎ

の結果、ダブロン-ホロン対の数は揺らぐ。そのために、一般に、光励起状態  $|\psi(t)\rangle$  はダブロン-ホロン対の数が異なる状態の線形結合によって与えられる。電荷キャリア数の時間変化を解析するために、 $|\psi(t)\rangle$  における、ダブロン-ホロン対の数が  $n$  個の状態の量子重み  $W_n(t)$  を計算する。 $|\psi(t)\rangle$  におけるダブロン-ホロン対の平均数  $N_{\text{HDP}}(t)$  は

$$N_{\text{HDP}}(t) = \sum_{n=0}^{N/2} nW_n(t). \quad (2.11)$$

で与えられる。また、容易にわかるように、 $N_{\text{HDP}}(t) = E_U(t)/U$  で与えられ、したがって、電荷キャリアの平均数の時間依存は  $E_U(t)$  の時間依存によって示される。

光励起の強さを示す量として、光励起密度  $n_{\text{ph}}(t; A)$  を考える。これは、サイト当たり  
に吸収されたフォトン数であり、

$$n_{\text{ph}}(t; A) = (E(t) - E_0)/(N\omega_c). \quad (2.12)$$

で与えられる。本研究では、パルス光が消えた後の緩和に着目する。この時間帯では  $n_{\text{ph}}(t; A) = n_{\text{ph}}(\infty; A)$  が成立する。光励起密度  $n_{\text{ph}}(t; A)$  はラビ振動を示すため、 $n_{\text{ph}}(\infty; A)$  は必ずしも  $n_{\text{ph}}(t; A)$  の最大値  $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A)$  を与えない。

## 第3章

# 乱れがない場合

本研究では、システムサイズ  $N = 14$  で周期的境界条件を用い half-filled の場合を考えた。この章では  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0$ 、 $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0$  で乱れがない場合の結果を示す。クーロンパラメーターについては 1 次元モット絶縁体において妥当な値として広く認められている  $U = 10$ 、 $V = 2.5$ 、 $\kappa = 0.5$ 、もしくはこれに近い値を主に用いた。[34] しかし、後で示すように、光励起状態のダイナミクスはこれらのパラメーターに強く依存し、これが緩和の起源を考察するうえで重要なポイントとなる。そこで、本研究においては、妥当なパラメーター付近の領域で、ダイナミクスのクーロンパラメーター依存性を詳細に調べた。 $\kappa$  の効果は事実上  $V$  に繰り込むことができるので、 $\kappa = 0.5$  とし  $U$  と  $V$  の依存性のみ調べる。

まず、Fig. 3.1(a) に基底状態  $|\psi_0\rangle$  からの光吸収スペクトル  $\alpha_0(\omega)$  を示す。この図の様に、基底状態がモット絶縁体であることを反映して、 $\alpha_0(\omega)$  にはエネルギーギャップが存在する。さらにスピン-電荷分離の結果、光吸収スペクトルはいくつかの孤立ピークによって構成され、ハミルトニアンの次元数に比べて極めて少数のエネルギー固有状態が基底状態からの遷移モーメントを独占している。[34]

このような、離散構造は有限サイズ効果によるもので、系のサイズが無限になれば、Fig. 3.2 に示したように、低エネルギー端に巨大な少数のピークがあり、その高エネルギー側にバンドが形成されることがわかっている。このスペクトル構造の起源に関しては、後で詳しく議論する。ET-F<sub>2</sub>TCNQ をはじめとする、超高速緩和が観測されている 1 次元モット絶縁体における光吸収スペクトルは共通の構造がある。すなわち、ギャップが存在し、スペクトルの低エネルギー端に最大のピークがあり、このピークの高エネルギー側に弱くブロードな構造がある。ET-F<sub>2</sub>TCNQ の  $\beta_n$  はおよそ 0.1eV であると推定され、この値を用いると、本結果は、ET-F<sub>2</sub>TCNQ のギャップ (0.6 eV) をほぼ正確に再現でき



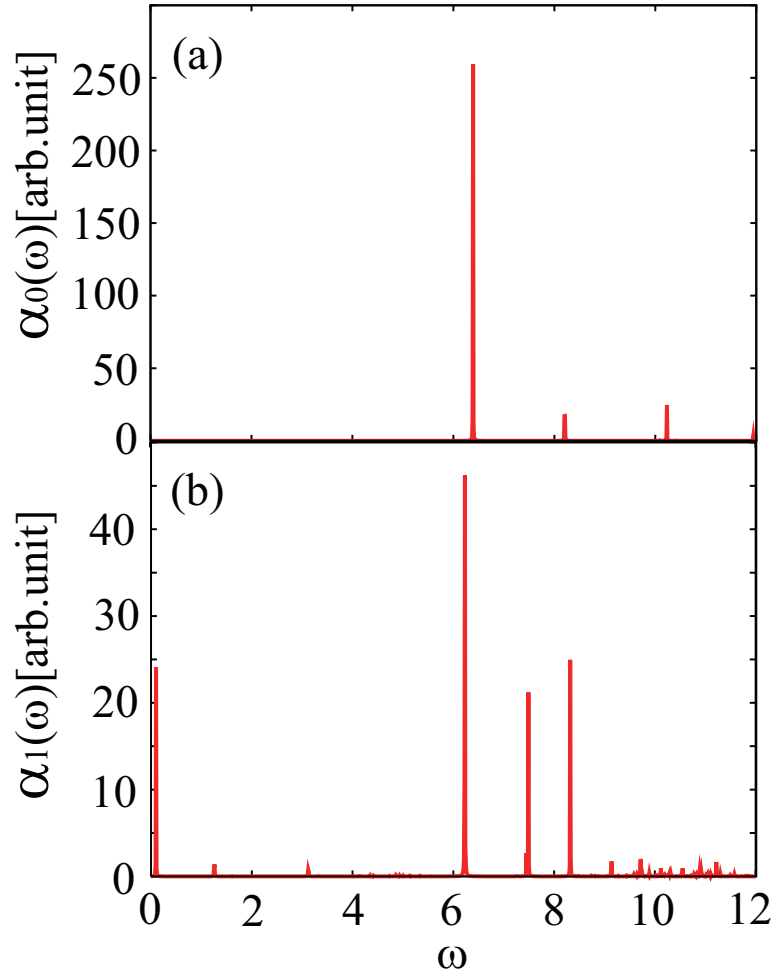


Fig.3.1 (a) 乱れがない場合  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0$  かつ  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0$  における、基底状態  $|\psi_0\rangle$  からの光吸収スペクトル  $\alpha_0(\omega)$ 。(b) 乱れがない場合の、状態  $|\psi_1\rangle$  からの誘導吸収スペクトル  $\alpha_1(\omega)$ 。クーロンパラメーター  $U = 10$ 、 $V = 2.5$ 、人工的線幅  $\epsilon = 0.001$  を用いている。

る。さらに、低エネルギー側の離散ピークに大きな線幅を仮定すれば、このスペクトルの構造は実験によるスペクトルの特徴をよく再現している。このことは、本論文で用いられたクーロンパラメーターが妥当なものであることを示している。

Eq.(2.8) によって与えられる光パルスによって誘起される電子ダイナミクスを考察する。ここで  $\omega_c$  は最低エネルギーピークに共鳴させるものとする。ピークエネルギーはクーロンパラメーターに依存するので、クーロンパラメーターによって  $\omega_c$  を変化させている。電荷束縛効果が著しいとき、最低エネルギーピークは、Fig. 3.1(a) に示した場合の様に最大になり、また、このピークは、結合したダブロン-ホロン対の電荷構造を持

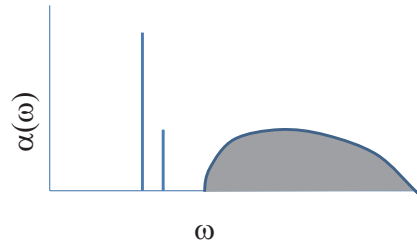


Fig.3.2 熱力学極限における光吸収スペクトルの模式図。

つエネルギー固有状態  $|\psi_1\rangle$  への励起によるものである。[34,37–42] パルスの持続時間は  $T = 10$  とする。ET-F<sub>2</sub>TCNQ では  $\beta_n$  はおよそ 0.1eV であると推定される、これを 1 とするエネルギー単位を用いるので、本研究で用いる時間の単位はおよそ 6fs に相当する。よって、パルスの持続時間は 60fs に相当する。この値は実験で用いられているパルスの持続時間より短い、超高速な応答をよりはっきりとみるためにこれを用いている。この  $T$  の値を用いた場合、Eq.(2.8) のフーリエスペクトルから分かる様に、大まかに言うと、 $\omega_c - 0.5$  から  $\omega_c + 0.5$  の小さいエネルギー範囲における光学活性なエネルギー固有状態のみが励起されることになる。本研究の場合、光吸収スペクトルのピーク間エネルギー差からわかるように、ダブロン-ホロン対が結合した電荷構造をもつ  $|\psi_1\rangle$  のみが、共鳴励起されることになる。

前述の様に、[34,43,44] 光励起状態の物理的性質は弱励起 ( $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A) \lesssim 0.18$ ) の場合と強励起 ( $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A) \gtrsim 0.18$ ) の場合とで本質的に異なる。強励起状態の場合には、金属相が光生成されるが、弱励起の場合にはモットギャップは光励起後も保持される。 $n_{\text{ph}}(t; A)$  はラビ振動を示すので、[34]  $n_{\text{ph}}(\infty; A)$  は極めて弱い励起の場合を除いて  $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A)$  と等しくならない。最大光励起密度  $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A)$  は  $A$  に伴い増加するが、ラビ振動の結果として  $n_{\text{ph}}(\infty; A)$  は  $A$  に対して振動する。強励起と弱励起の場合を決定するのは、最大密度  $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A)$  である。 $n_{\text{ph}}(t; A)$  が臨界値を上回る場合には、 $n_{\text{ph}}(t; A)$  がラビ振動の結果、臨界値より小さくなる時間領域において、 $|\psi(t)\rangle$  は金属的性質を示す。

光生成されたダブロン-ホロン対の数  $N_{\text{HDP}}(t) - N_{\text{HDP}}(-\infty)$  は光吸収された光子の数と大まかに同じであること、すなわち  $N_{\text{HDP}}(t) - N_{\text{HDP}}(-\infty) = N n_{\text{ph}}(t; A)$  の関係が、弱励起の場合大まかに成立している。荷電キャリア数を考察するには  $N_{\text{HDP}}(t) - N_{\text{HDP}}(-\infty)$  が便利であるが、 $n_{\text{ph}}(t; A)$  は実験の結果から直接推定することができるので、実験と比較して光励起の大きさを示す物理量としては、今後  $n_{\text{ph}}(t; A)$  を用いる。

光生成された電荷キャリアのダイナミクスは、後述の様に本質的に2つの場合で異なる。次のふたつの節で、これら2つの場合における結果を示す。

### 3.1 弱励起

ここでは弱励起の場合における結果を示す。まず、 $A = 0.04$ の結果を示す。Fig. 3.3には、 $U = 10$ に $U$ を固定し $V$ を変化させた場合の、Fig. 3.4には、 $V = 2.5$ に $V$ を固定し $U$ を変化させた場合の、 $\bar{E}_{SS}(t)$ 、 $\bar{E}_U(t)$ 、 $\bar{E}_V(t)$ 、 $\bar{E}_K(t)$ の時間依存性を示す。光パルス照射後の緩和に着目し、時間領域 $t > 40$ を考える。この時間領域では $A(t) \lesssim 1 \times 10^{-7}$ が成立し、パルス光は消滅していると考えてよい。 $A = 0.04$ の場合、例えば $U = 10$ 、 $V = 2.48$ では $n_{ph}^{Max}(A) = 0.088$ 、 $n_{ph}(\infty; A) = 0.87$ である。これらの値は、 $U$ 、 $V$ によってわずかに変化するが、本研究が考察するパラメータ領域では、強励起と弱励起の場合をわける最大密度の臨界値よりもはるかに小さく、強励起効果は無視できる。

これらの図より、 $\bar{E}_{SS}(t)$ の変化率は他のエネルギーの変化率よりもはるかに小さく、ここでは他のエネルギーに着目する。これは、光励起による注入されたエネルギーはほとんどスピン自由度に移動していないことを意味しており、スピン 電荷分離に由来している。

$\bar{E}_U(t)$ 、 $\bar{E}_V(t)$ 、 $\bar{E}_K(t)$ の変化率はクーロンパラメーターに強く依存する。 $U = 10$ 、 $2.47 \lesssim V \lesssim 2.5$ の場合や、 $V = 2.5$ 、 $10 \lesssim U \lesssim 10.03$ の場合の非常狭い領域において、これらのエネルギーは、他の領域よりもはるかに急激に変化する。さらに、全てのエネルギーは、この領域では単調に変化しているのに対して、他の領域では、振動的振る舞いが見られる。

$\bar{E}_U(t)$ が最も速く減少する $U = 10$ 、 $V = 2.48$ の場合の $\bar{W}_n(t)$ の時間依存性をFig. 3.5 (a)に示す。強い相互作用の極限では、エネルギー固有状態は同数のホロン-ダブロン対の状態の線形結合によって与えられる。例えば、基底状態では $\bar{W}_0 = 1$ 、 $n \geq 1$ に対して $\bar{W}_n = 0$ となり、1光子励起状態では $\bar{W}_1 = 1$ 、 $n \neq 1$ に対して $\bar{W}_n = 0$ となる。本研究が考察する、強相関ではあるが相互作用が有限である場合では、電荷揺らぎのため、異なる数のホロン-ダブロン対をもつ状態がひとつのエネルギー固有状態に混成している。表3.1に、 $n(40)$ の $A$ 依存性を示す。表3.1から分かる様に、 $|\psi(t)\rangle$ における $\bar{W}_n(t)$ は、巾広い $n$ に分散している。これは、 $|\psi(t)\rangle$ が基底状態、1光子励起状態、2光子励起状態などの線形結合によって与えられていること、および電荷揺らぎに起因している。Fig. 3.5 (a)から分かるように、 $t$ が増加するにつれて、 $\bar{W}_1(t)$ は増加し、 $\bar{W}_2(t)$ や $\bar{W}_3(t)$ は急激に減少しているのに対して、 $\bar{W}_0(t)$ はほとんど変化していない。 $n \geq 4$ における $\bar{W}_n(t)$

	$A = 0$	$A = 0.04$	$A = 0.3$	$A = 0.4$	$A = 0.5$	$A = 1$
$\bar{W}_0(40)$	0.55569	0.010335	0.095516	0.070705	0.13985	0.038294
$\bar{W}_1(40)$	0.34625	0.46345	0.12636	0.32754	0.24502	0.067317
$\bar{W}_2(40)$	0.08633	0.38104	0.49801	0.37825	0.22073	0.23444
$\bar{W}_3(40)$	0.01096	0.12425	0.23557	0.17544	0.23309	0.36791
$\bar{W}_4(40)$	0.00074438	0.019428	0.041437	0.042878	0.13114	0.22208
$\bar{W}_5(40)$	0.000025876	0.0014537	0.0030228	0.0049811	0.028542	0.062505

表 3.1 様々な  $A$  における  $\bar{W}_n(40)$ 。

は、表 3.1 から分かる様に、他の  $\bar{W}_n(t)$  よりとても小さく、そのために  $n \geq 4$  における  $\bar{W}_n(t)$  の時間変化も非常に小さい。この結果は、単一の孤立ホロン-ダブロン対の崩壊は起こらず、2 つ以上のホロン-ダブロン対数の減少が、 $A = 0.04$  の時の  $\bar{W}_n(t)$  の時間依存を支配している事を示す。

次に  $A$  依存性を考える。Fig. 3.5 (a) および (b) からわかる様に、 $A \lesssim 0.3$  においては、関係式  $\Delta \bar{W}_n(t; A) = r(A) \Delta \bar{W}_n(t; 0.04)$  が、全ての  $n$ 、また図示された全ての時間領域で、ほぼ厳密に (誤差は 0.1% 以内) 成立している。ここで  $\Delta \bar{W}_n(t; A) = \bar{W}_n(t) - \bar{W}_n(40)$  である。このことは、 $A \lesssim 0.3$  における光生成された荷電キャリアの緩和は、同一の状態間遷移 (この遷移の初期状態を I から終状態を F と名付けることとする) が支配していることを意味する。なぜなら、複数の遷移が寄与しているならば、 $A$  依存性、 $n$  依存性、さらには時間変化、がすべて同じであるとは考えられないからである。 $\bar{W}_n$  が多くの  $n$  に対して変化していることは、単一の遷移によることと矛盾しない。この点についてはあとで詳しく述べる。

$n_{\text{ph}}(\infty; A)$  および  $r(A)$  の  $A$  依存性を Fig. 3.6 に示す。 $A \lesssim 0.02$  においては、係数  $r(A)$  が、ほぼ厳密に光生成されたホロン - ダブロン対の数の 2 乗  $\{N_{\text{HDP}}(40) - N_{\text{HDP}}(-\infty)\}^2$  に比例することを、数値的に確認することができる。この結果は、ホロン - ダブロン対の対再結合つまりオージェ再結合が、 $A \lesssim 0.02$  における、光生成された電荷キャリアの緩和を支配していることを示している。 $A \gtrsim 0.02$  では  $r(A)$  がホロン - ダブロン対の数の 2 乗に比例しなくなる。しかし、前述のように、スケーリング関係  $\Delta \bar{W}_n(t; A) = r(A) \Delta \bar{W}_n(t; 0.04)$  がほぼ厳密に成立する領域では、同一の状態間遷移が緩和を支配していることから、 $A \lesssim 0.3$  において、オージェ緩和が光生成された電荷キャリアの緩和を支配していることがわかる。

$A \gtrsim 0.02$  では  $r(A)$  がホロン - ダブロン対の数の2乗に比例しなくなる理由は以下のように考えることができる。光生成されたホロン - ダブロン対の数  $N_{\text{HDP}}(40) - N_{\text{HDP}}(-\infty)$  はあくまで、平均の数である。表 3.1 から明らかなように、電荷揺らぎのために  $\bar{W}_n$  は  $n$  に対して幅広く分布する。そのために、ふたつの光励起状態において、光生成されたホロン - ダブロン対の平均数が同じでも、緩和を支配する遷移の初期状態 I の重みが大きく異なることが起きる。これがその理由である。

Fig. 3.5 (c) からわかる様に、この関係式からのずれは、 $A = 0.4$  付近で顕著になるが、モットギャップが保持される弱励起領域すべてにおいて、オージェ緩和過程に特徴的な  $\bar{W}_n(t)$  の時間依存性は、保持される。それ故に、エネルギーが速く変化するクーロンパラメーターを用いた場合には、オージェ緩和が、弱励起領域を通して常に支配的な緩和になることがわかる。

オージェ再結合過程の緩和速度は、光生成されたホロン - ダブロン対の数の2乗に比例するために、弱励起極限では極めて遅くなる。しかし、光生成された電荷の緩和過程において、オージェ緩和に競合する過程が存在しないために、オージェ緩和はとても弱い励起の場合においてさえ支配的になっている。単電子散乱によるホロン - ダブロン対の緩和が、half-filled からずれた場合に観測されているが、これは本研究の考察する half-filled の場合においては、まったく働かない。

オージェ緩和の初期状態 I は二つのダブロン - ホロン対を持つ状態であり、終状態は一つのダブロン - ホロン対を持つ状態である。もし、電荷揺らぎがないのであれば、 $\bar{W}_2$  のみが減少し、 $\bar{W}_1$  のみが増加し、他は変わらないはずである。しかし、電荷揺らぎの結果、初期状態 I にはダブロン - ホロン対を 3、4 対持つ状態が量子揺らぎとして含まれているため、 $\bar{W}_3$  や  $\bar{W}_4$  が減少していくのである。

Fig. 3.3、3.4 からわかる様に、 $\Delta \bar{E}_U(t; A) : \Delta \bar{E}_V(t; A) : \Delta \bar{E}_K(t; A) \simeq U : V : U - V$  が成り立つ。ここで、 $\Delta \bar{E}_V(t; A)$ 、 $\Delta \bar{E}_K(t; A)$  は  $\Delta \bar{E}_U(t; A)$  と同様に定義する。これは、以下に述べるように、オージェ再結合過程に特徴的な結果である。光励起状態  $|\psi_1\rangle$  におけるホロン - ダブロン対は、ほぼ最近接サイトに束縛されている。このように強く束縛されたホロン - ダブロン対は on-site クーロン相互作用エネルギー  $U$ 、inter-site クーロン相互作用エネルギー  $-V$  を持つ。したがって、強く束縛されたホロン - ダブロン対ひとつが、オージェ再結合過程の結果、消滅するとき、 $\bar{E}_U(t)$  が  $U$  だけ減少し、 $\bar{E}_V(t)$  が  $V$  だけ増加する。エネルギー保存のため、 $\bar{E}_K(t)$  は  $U - V$  だけ増加する。これは上述の数値結果とよく一致している。

本研究において見出された、光生成された荷電キャリアの緩和速度の特徴的な  $U$  および  $V$  依存性は、オージェ過程に関連した有限サイズ効果によるものである。Fig. 3.2 に

示したように、1次元モット絶縁体の光吸収スペクトル  $\alpha_0(\omega)$  は、巨大な  $N$  の極限では、少数の孤立ピークと連続バンドの2つの部分で構成される。[40–42] 孤立ピークは、束縛ホロン - ダブロン対が1つある電荷構造をもつエネルギー固有状態への励起によるものである。連続バンドは、非束縛ホロン - ダブロン対が1つある電荷構造をもつ状態で構成され、バンド幅はホロンとダブロンとの運動エネルギーの差に由来する。運動エネルギーは連続的に変化することができるので、励起状態はバンドとなる。 $N = 14$  での今回の計算において、ホロンとダブロンとの運動量は離散化し、巨大な  $N$  の極限においての連続バンドは、少数の孤立ピークの集合になる。前述のように、Fig. 3.1 (a) に示した  $\alpha_0(\omega)$  の最低そして最大のエネルギーピークは、束縛ホロン - ダブロン対が1つある電荷構造をもつエネルギー固有状態  $|\psi_1\rangle$  への励起によるものである。この最大のピーク以外のピークは、束縛ホロン - ダブロン対が1つある電荷構造をもつ状態への励起によるものであり、これらは、熱力学極限ではバンドを構成することになる。 $|\psi_1\rangle$  は、共鳴励起されており、弱励起時の  $|\psi(t)\rangle$  において、1光子励起状態のなかでは、支配的な量子重みを持つ。

Fig. 3.1 (b) に  $|\psi_1\rangle$  からの誘導吸収スペクトル  $\alpha_1(\omega)$  を示す。 $\alpha_1(\omega)$  も孤立ピークから構成される。 $\omega = 6.26$  での最大ピークは  $|\psi_1\rangle$  から束縛ホロン - ダブロン対が2つある電荷構造をもつエネルギー固有状態  $|\psi_2\rangle$  への励起によるものである。 $E_2 - E_1 \simeq \omega_c$  がなりたつために、 $|\psi_2\rangle$  は2光子励起過程によって共鳴励起される。結果として、 $|\psi(t)\rangle$  において、 $|\psi_2\rangle$  は2光子励起状態のなかで支配的な量子重みをもつことになる。オージェ緩和の初期状態 I は、この束縛ホロン - ダブロン対が2つある電荷構造をもつエネルギー固有状態  $|\psi_2\rangle$  である。

$\omega = 0$  周辺のピークは、束縛ホロン - ダブロン対が1つある電荷構造をもつエネルギー固有状態への励起によるものである。[11, 34, 45, 46]  $1 \lesssim \omega \lesssim 6$  における他のピークは非束縛ホロン - ダブロン対が1つある電荷構造をもつエネルギー固有状態への励起によるものである。これらのホロン - ダブロン対が1つある状態は基底状態として同じ反転対称性をもち、そのために基底状態からは光学不活性である。

1章で述べた様に、オージェ再結合過程はハミルトニアンを  $H_0$ 、 $H_1$  に分離することにより記述される。クーロン相互作用が強い極限において、電荷キャリアは、それぞれ2重占有サイトおよび空サイトに関連付けられた電荷、ダブロンおよびホロンである。よって、 $H_0$  は、ハミルトニアンのうち、2重占有サイトと空サイトの数を変化させない部分である。 $H_0$  を用いて、吸収スペクトル  $\alpha_0^{(0)}(\omega)$  と誘導吸収スペクトル  $\alpha_1^{(0)}(\omega)$  を計算した。 $\alpha_0^{(0)}(\omega)$  および  $\alpha_1^{(0)}(\omega)$  は、それぞれ、Fig. 3.1 で示す  $\alpha_0(\omega)$  および  $\alpha_1(\omega)$  に類似している。[47, 48] オージェ再結合過程において、エネルギーは保存されるので、オージェ再結合から生じるホロンとダブロンとの速い減少は、ホロン - ダブロン対が2つある状態

と、ホロン - ダブロン対が1つある状態が、縮退しているときのみ起こる。運動量保存はオージェ再結合過程においても成立する。光励起状態は運動量ゼロなので、運動量ゼロのエネルギー固有状態のみが終状態として考えられる。現実のクーロンパラメーターでは、縮退は束縛ホロン - ダブロン対が2つある状態と非束縛ホロン - ダブロン対が1つある状態の間でのみ起こる。非束縛ホロン - ダブロン対が1つある状態から構成されるエネルギーバンドは、前述のように、有限サイズ系において少数の離散準位になるので、縮退は特定のクーロンパラメーターでのみ起こる。これが、有限サイズ系において、オージェ再結合の速度が特徴的な形でクーロンパラメーターに依存することの起源である。実際に、 $\alpha_1(\omega)$  から、この縮退を確かめることができる。 $U = 10$  で固定し、 $V = 2.52, 2.50$ 、および  $2.48$  で  $\alpha_1(\omega)$  を計算し、Fig. 3.7 に、これらを示す。 $\alpha_1(\omega)$  において、 $|\psi_1\rangle$  から  $|\psi_2\rangle$  への励起による最大ピークの近くに、Fig. 3.1 で見ることができないとても小さいピークがある。 $V = 2.52$  では、 $\omega = 6.246, 6.262$  に小さいピークがある。これらのピークは  $V$  が小さくなるにつれてレッドシフトし、低エネルギー側のピークは  $V = 2.48$  での最大ピークと重なる。すなわち、荷電キャリアの緩和が最も速くなる  $V = 2.48$  において、束縛ホロン - ダブロン対がふたつあるエネルギー固有状態  $|\psi_2\rangle$  は、この小さいピークの起源となる非束縛ホロン - ダブロン対が1つある状態と、ほぼ縮退する。

本研究で考察したクーロン強度では、例えば基底状態での  $\bar{W}_0 = 0.556$  からわかるように、電荷揺らぎは無視できない。結果として、強い結合の極限でのハミルトニアンは適当ではなくなる。強い結合の極限での  $H_0$  においては、縮退は  $U = 10$  かつ  $V = 2.48$  の場合、もしくは  $U = 10.03$  かつ  $V = 2.5$  の場合には起こらず、 $H$  においてこれらのパラメーターで縮退が起きる。

このような縮退は他のパラメーターでも起きる。 $U = 10$  に固定し、 $2.5 \leq V \leq 2.8$  の領域で同じ解析を行った。、速いオージェ再結合過程は  $V = 2.62, 2.71$  で観測される。オージェ再結合は、この縮退が成立する限り、さまざまなホロン - ダブロン対が2つの状態とホロン - ダブロン対が1つの状態の間で起きる。

前述のように、大きい  $N$  の極限では、非束縛ホロン - ダブロン対状態はバンドを構成するので、ホロン - ダブロン対が2つある状態と非束縛ホロン - ダブロン対が1つある状態との間の縮退が広いクーロンパラメーターの範囲で起こる。よってオージェ再結合の強いクーロンパラメーター依存は有限サイズ効果によるものであり、熱力学極限では、速いオージェ再結合が、広いクーロンパラメーターの範囲においてみられることになる。荒い見積もりでは、強く束縛されているホロン - ダブロン対が2つの状態のエネルギー固有値は  $2(U - V)$  で、非束縛ホロン - ダブロン対が1つある状態のエネルギーバンドは  $U - 4 \leq \omega \leq U + 4$  の範囲に存在する。よって、熱力学極限では、エネルギー保存は

$U \leq 2V + 4$  の場合に成立し、オージェ再結合は、このパラメーター領域で顕著になる。ホロン - ダブロン対を1つ持つ状態と1つ持つ状態が縮退可能なのは、前者が  $U$  だけ大きい同一サイトクーロン相互作用エネルギーを持つのに対して、後者の異なるサイト間のクーロン相互作用エネルギーおよびダブロンとホロンの運動エネルギーがはるかに大きいためである。オージェ再結合は、ホロン - ダブロン対が2つの励起子ストリング状態からも起こる。[47] このストリング状態のエネルギー固有値は  $2U - 3V$  で、したがって、オージェ再結合は  $U \leq 3V + 4$  で顕著になる。

荷電キャリアの緩和が最も速くなる  $U = 10$  および  $V = 2.48$  のクーロンパラメーターを用いて、 $t = 800$  までの長時間領域で、 $A = 0.04$  における  $W_n(t)$  の時間依存性を計算した。これを Fig. 3.8 に示す。この場合、 $t \gtrsim 700$  のときにおいて  $\bar{E}_U(t)$  は増加し、オージェ緩和の逆仮定が起きていることがわかる。これも以下に示すように有限サイズ効果からくるものである。前述のように、本研究が扱う小さいサイズの系においては、1つの終状態のみがオージェ再結合過程を引き起こす。その結果、時間の経過とともに終状態の量子重みは増加し、ある程度量子重みが大きくなると、逆オージェ過程が起こる。前述のように終状態は束縛されていないダブロン - ホロン対を一对持つ状態であるから、このような状態の状態密度は  $N$  が増すとともに増加し、バンドが形成されるようになる。熱力学の極限においては、無限の終状態がオージェ再結合過程に寄与する。始状態は束縛されたダブロン - ホロン対を二対持つ状態であるから、 $N$  が増加しても孤立したままである。その結果、オージェ再結合過程は不可逆となる。このような逆過程は、励起密度が極度に高い場合でない限り起こらない。

## 3.2 強励起

この節では、強励起の場合について考える。Fig. 3.9 に、 $A = 0.02, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 1$  のときの  $\bar{E}_{SS}(t)$ 、 $\bar{E}_U(t)$ 、 $\bar{E}_V(t)$ 、および  $\bar{E}_K(t)$  の時間依存性を示す。このとき、クーロンパラメーターはオージェ再結合効果の顕著な  $U = 10$ 、 $V = 2.48$  を用いる。

この図から分かる様に、強励起の場合における  $t \lesssim 100$  での  $\bar{E}_{SS}(t)$  の増加率は、弱励起の場合よりもはるかに大きい。これは、強励起によって強いスピン-電荷結合が誘起されていることを示す。 $t \gtrsim 100$  のときの緩やかな増加は、スピン相互作用エネルギーの飽和によるものだと考えられる。さらに、電荷の自由度からスピンの自由度へのエネルギー遷移は不可逆で、エネルギー遷移はスピン緩和に関係すると推測される。スピン緩和は光生成金属相に固有のものである。

一方、 $\bar{E}_U(t)$  の減少や、 $\bar{E}_K(t)$  および  $\bar{E}_V(t)$  の増加は、 $\bar{E}_{SS}(t)$  の増加よりもはるかに



大きい。このことから、電荷の自由度内のエネルギー遷移はスピンと電荷の自由度間のエネルギー遷移よりもはるかに大きいことがわかる。これは、スピン緩和が光生成された電荷の主な崩壊経路ではないことを示している。

Figs. 3.5 (d)、(e) に、弱励起の場合にはオージェ緩和が支配的なクーロンパラメーター  $U = 10$  および  $V = 2.48$  を用いた、強励起における  $\bar{W}_n(t)$  の時間依存を示す。前述の様に、 $\Delta\bar{W}_n(t; A) = r(A)\Delta\bar{W}_n(t; 0.04)$  のオージェ再結合過程の特有の関係が、弱励起の場合においては保持される。Figs. 3.5 (d)、(e) からわかるように、強励起の場合  $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A) \gtrsim 0.18$  においては、本質的に異なる  $\bar{W}_n(t)$  の時間依存性が見られる。時間が経過するにつれて、 $\bar{W}_n(t)$  は、 $1 \leq n \leq 3$  のとき顕著に増加し、 $n = 4$  および  $5$  のとき減少する。

$\bar{W}_0(t)$  は一定なので、マルチホロン-ダブロン対の崩壊が、 $\bar{W}_n(t)$  の時間依存を支配することがわかる。表 3.1 から分かる様に、強励起の場合、 $\bar{W}_3(40)$  は  $\bar{W}_2(40)$  と同程度の大きさであり、 $\bar{W}_4(40)$  は無視する事ができない大きさである。そのために、オージェ再結合過程に起因する  $\bar{W}_n$  から  $\bar{W}_{n-1}$  への量子重みの時間変化が、 $n \geq 3$  で顕著になり、これが弱励起時と本質的に異なる  $\bar{W}_n(t)$  の時間依存性の起源となっている可能性がある。しかしながら、以下に示す理由から、ホロン-ダブロン対のオージェ再結合は、強励起において主な電荷キャリアの緩和経路ではない事が分かる。

初めに、光励起状態のダイナミックスのクーロンパラメーター依存を調べた。エネルギー変化率における、オージェ再結合過程に特有の強い  $U$  と  $V$  依存性は観測されず、強励起においては、 $n$  ホロン-ダブロン対状態と  $n-1$  ホロン-ダブロン対の状態間の縮退は、光生成された電荷の崩壊過程には重要な役割を果たすことはない。

次に、表 3.1 から分かる様に  $\bar{W}_n(t)$  の時間依存が急激に変わる  $A = 0.5$  において、 $\bar{W}_n(40)$  の  $A$  に対する急激な変化は観測されない。オージェ再結合過程に起因する  $\bar{W}_n$  から  $\bar{W}_{n-1}$  への量子重みの時間変化率は、量子重み  $\bar{W}_n$  のべき乗になっており、この変化率は  $A = 0.5$  においてゆるやかに変化するはずである。さらに、強励起によって誘起された金属光励起状態でのみ本質的に異なる  $\bar{W}_n(t)$  の時間依存が観測される。前述の様に、[34, 43, 44] 強励起状態において、光励起状態がモット絶縁体ではないので、電荷キャリアはホロンとダブロンによって記述する事はできない。電荷キャリアの減衰過程の違いは電荷キャリアの異なる性質に起因すると考えられる。

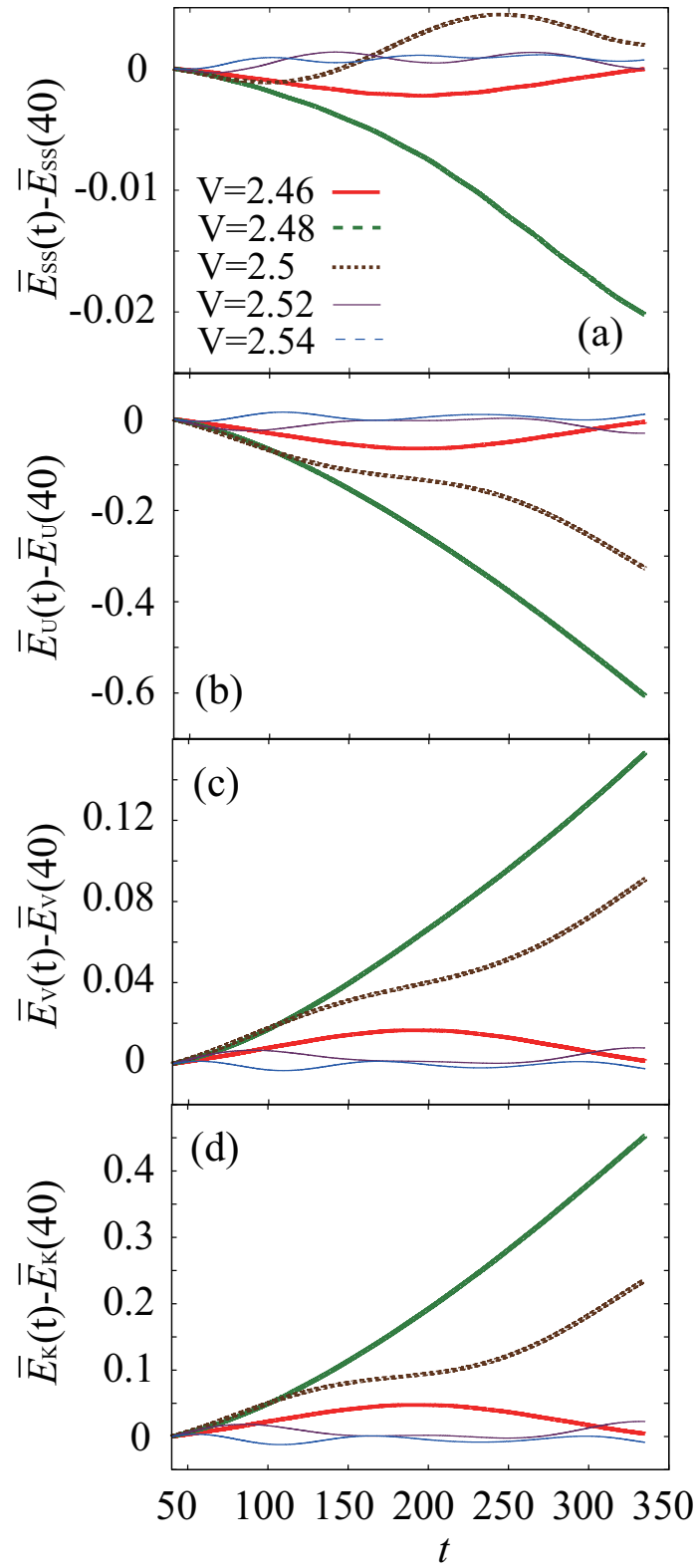


Fig.3.3  $U = 10$  に固定した場合の、様々な  $V$  の値に対する (a)  $\bar{E}_{ss}(t)$ 、(b)  $\bar{E}_U(t)$ 、(c)  $\bar{E}_V(t)$ 、および (d)  $\bar{E}_K(t)$  の時間依存性。乱れない場合  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0$  および  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0$  を考察し、振幅  $A = 0.04$  が用いられている。

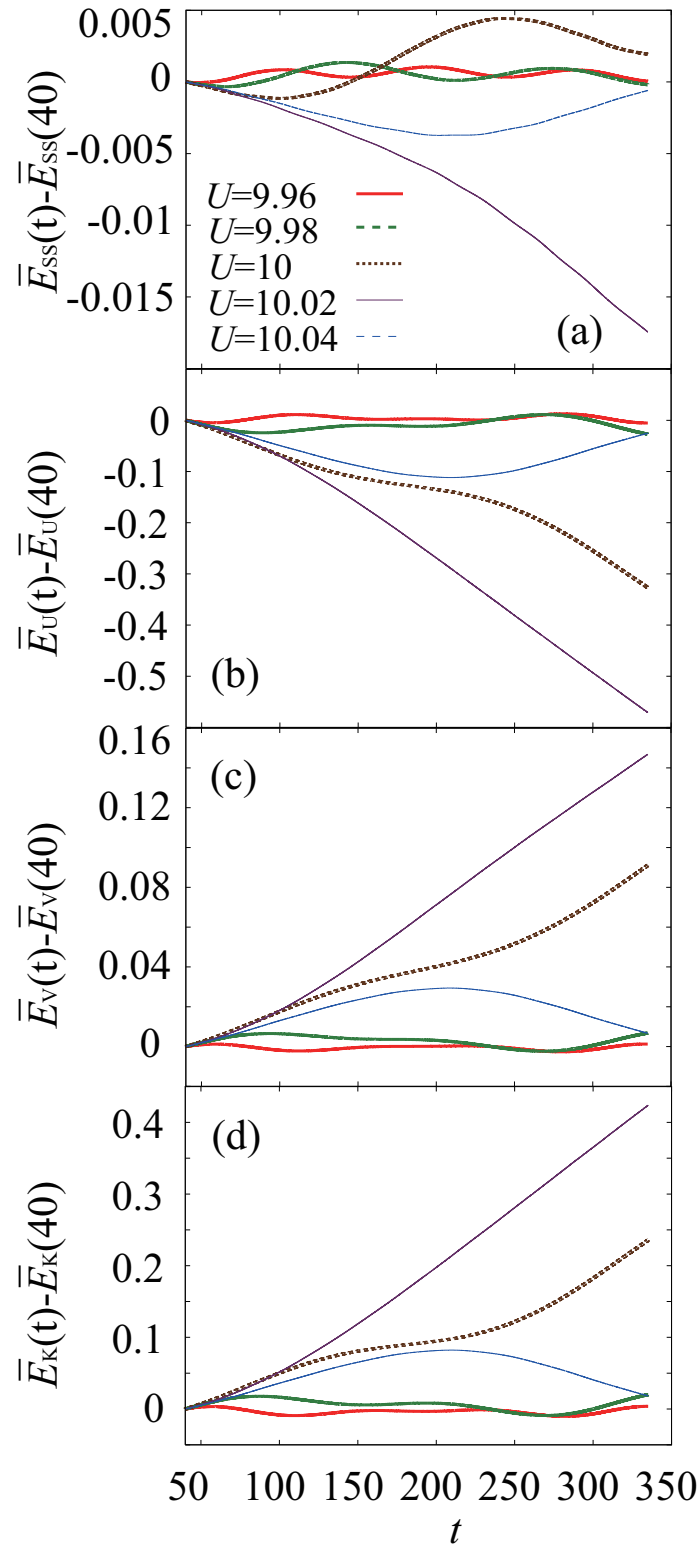


Fig.3.4  $V = 2.5$  に固定した場合の、様々な  $U$  の値に対する (a)  $\bar{E}_{ss}(t)$ 、(b)  $\bar{E}_U(t)$ 、(c)  $\bar{E}_V(t)$ 、および (d)  $\bar{E}_K(t)$  の時間依存性。乱れない場合  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0$  および  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0$  を考察し、振幅  $A = 0.04$  が用いられている。

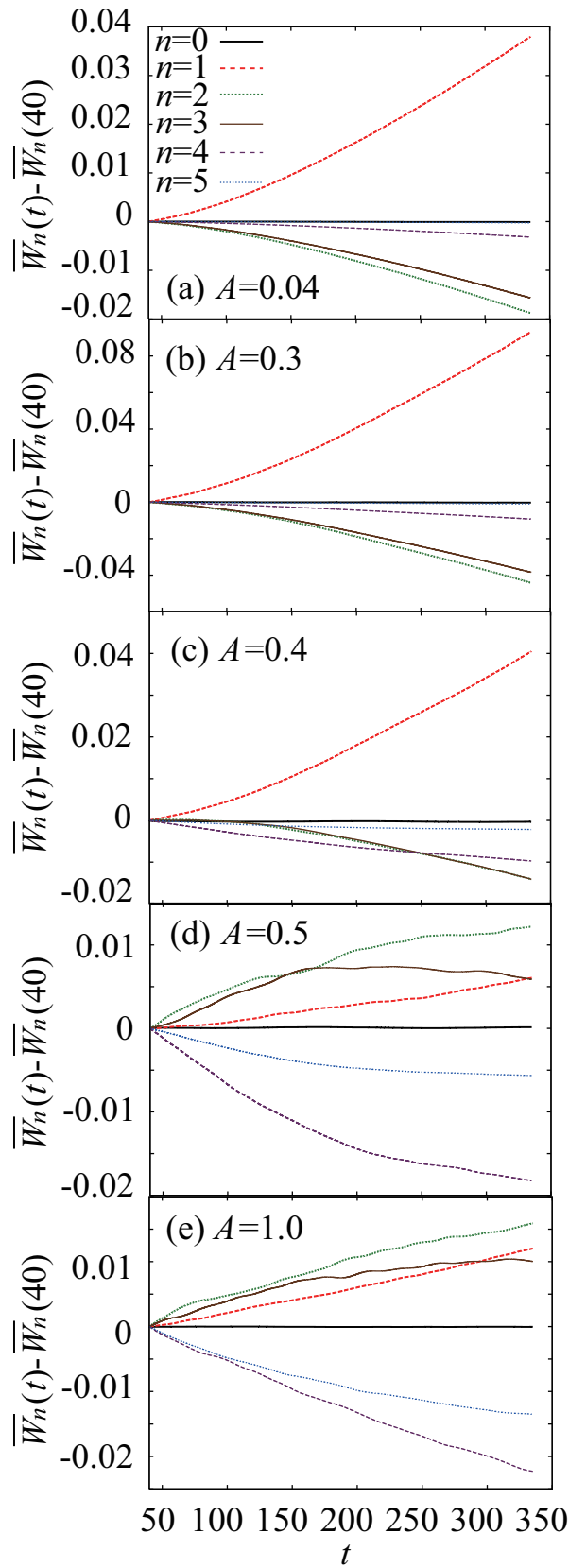


Fig.3.5 (a)  $A = 0.04$ , (b)  $A = 0.3$ , (c)  $A = 0.4$ , (d)  $A = 0.5$ , および (e)  $A = 1$  での、 $\overline{W_n(t)}$  の時間変化。用いたクーロンパラメーターは  $U = 10$  および  $V = 2.48$  であり、乱れのない場合  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0$  および  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0$  を考察している。

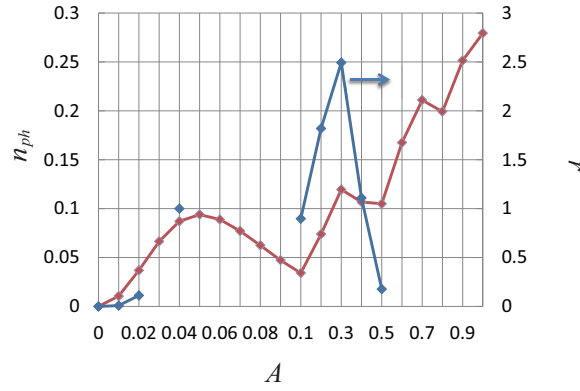


Fig.3.6  $n_{\text{ph}}(\infty; A)$  および  $r(A)$  の  $A$  依存性。

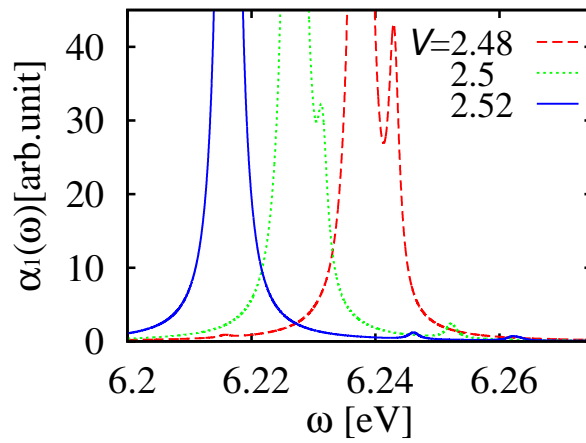


Fig.3.7  $U = 10$  で固定し、 $V = 2.48, 2.5, 2.52$  における乱れがない場合の  $|\psi_1\rangle$  からの誘導吸収スペクトル  $\alpha_1(\omega)$ 。

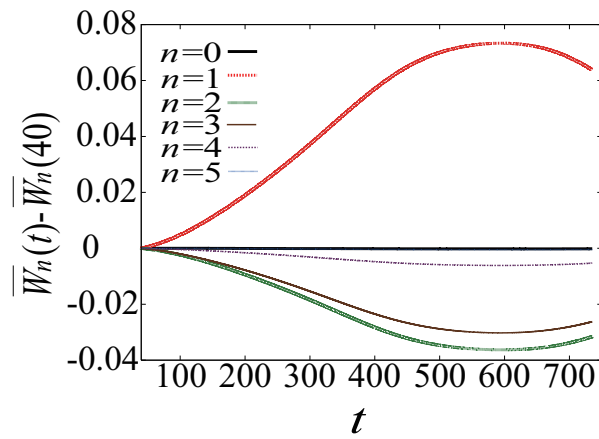


Fig.3.8  $W_n(t)$  の時間変化。用いた振幅は  $A=0.04$ 、クーロンパラメーター  $U = 10$  および  $V = 2.48$  であり、乱れない場合を考察している。

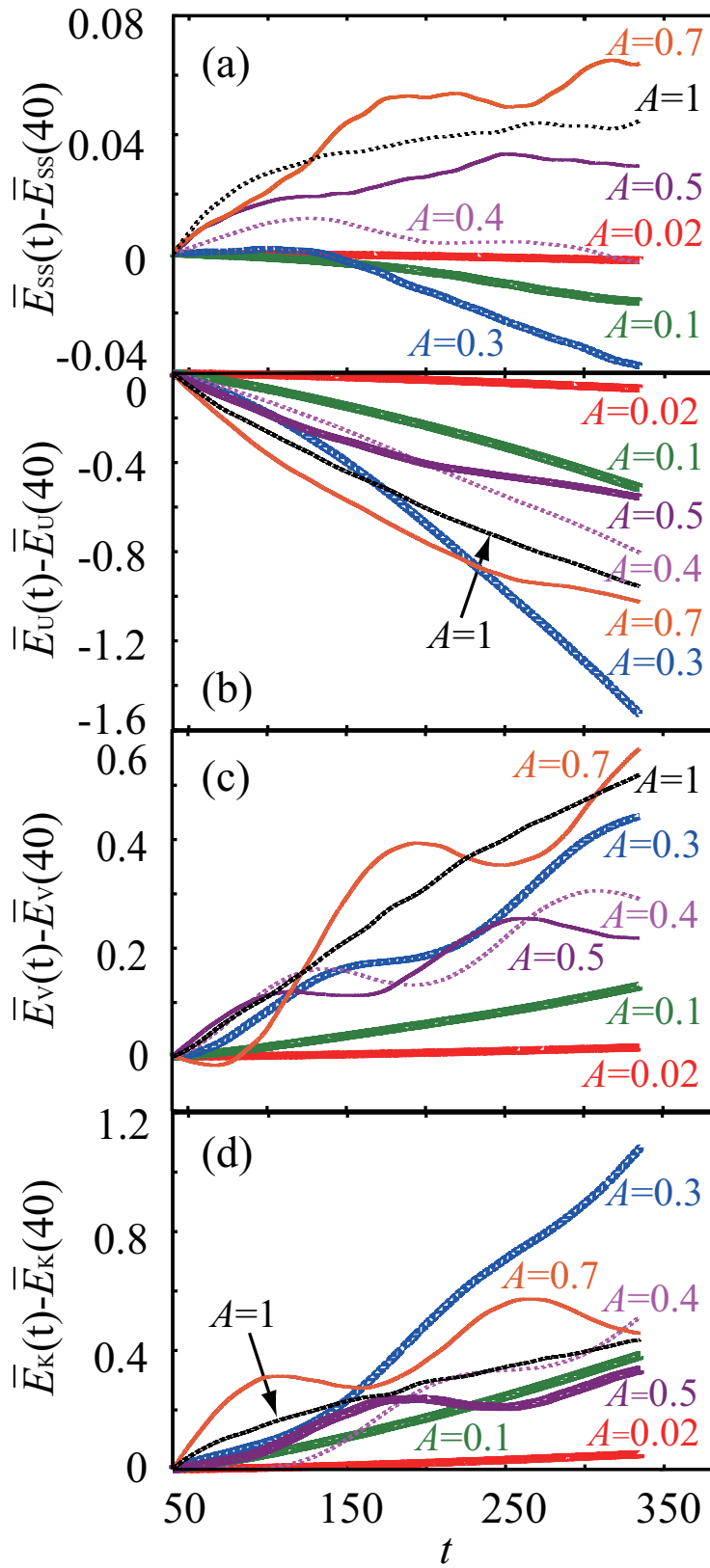


Fig.3.9 乱れない場合の、 $A = 0.02, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$ , および  $1$  における (a)  $\bar{E}_{ss}(t)$ 、(b)  $\bar{E}_U(t)$ 、(c)  $\bar{E}_V(t)$ 、および (d)  $\bar{E}_K(t)$  の時間依存性。クーロンパラメーターは  $U = 10$  かつ  $V = 2.48$  を用いる。

## 第 4 章

# 乱れがある場合

この章では、遷移積分に乱れを取り入れた場合 ( $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0$  かつ  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0.1$ ) および サイトエネルギーに乱れを取り入れた場合 ( $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0.1$  かつ  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0$ ) の結果を示す。遷移積分に乱れを入れた場合の光吸収スペクトル  $\alpha_0(\omega)$  を Fig. 4.1 (a)、サイトエネルギーに乱れを入れた場合を Fig. 4.1 (b) にそれぞれ示す。

これらの図より、どちらの乱れにおいても、主要なピークのピーク位置、強度ともに、乱れがある場合とない場合にはほぼ変化はなく、乱れを取り入れることにより、多数の小さなピークが現れることがわかる。乱れを取り入れた  $\alpha_0(\omega)$  において、エネルギーギャップがあり、基底状態は弱い乱れを入れた場合においてもモット絶縁体であることがわかる。

まず初めに、弱励起の場合における乱れの効果を考える。Fig. 4.2 に、乱れがない場合、遷移積分に乱れを入れた場合、サイトエネルギーに乱れを入れた場合における  $\bar{E}_{SS}(t)$ 、 $\bar{E}_U(t)$ 、 $\bar{E}_V(t)$ 、および  $\bar{E}_K(t)$  の時間依存を示す。クーロンパラメーターは  $U = 10$  および  $V = 2.5$ 、振幅は  $A = 0.01$  を用いる。 $\omega_c$  は、主要ピークの中の最低エネルギーのピークに共鳴する値を用いる。乱れを入れた場合においても、最低エネルギーピークは、最大で、ホロン - ダブロン対が 1 つの電荷構造を持つエネルギー固有状態  $|\psi_1\rangle$  への励起から生じる。

$A = 0.01$  における光励起密度は  $n_{\text{ph}}(\infty; A) = 0.011$  である。乱れの大きさ  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0.1$  もしくは  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0.1$  を用いた場合、これらのエネルギーの時間依存における乱れの効果は、この小さい光励起密度におけるオージェ緩和の効果よりもはるかに大きい。さらに乱れの効果は、オージェ緩和の場合と対照的にクーロンパラメーターにほとんど依存しない。よって  $A = 0.01$  における結果は、 $U$  または  $V$  が、現実的なパラメーター領域において変化しても、わずかな変化しか示さない。

この図から分かる様に、乱れがない場合には、全エネルギーはほぼ一定である。スピン



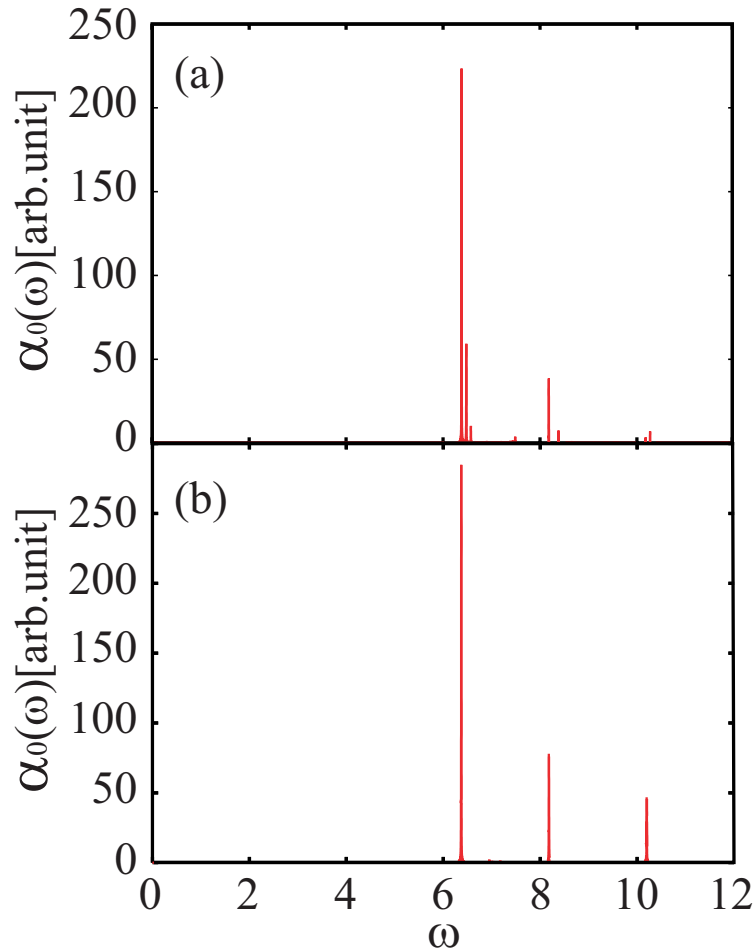


Fig.4.1 (a)  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0$  かつ  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0.1$ 、および (b)  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0.1$  かつ  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0$  の場合の基底状態  $|\psi_0\rangle$  からの光吸収スペクトル  $\alpha_0(\omega)$ 。クーロンパラメーターは  $U = 10$  および  $V = 2.5$  を用い、人工的な線幅の値は  $\epsilon = 0.001$  を用いる

自由度へのエネルギー遷移は1次元モット絶縁体の特徴であるスピン - 電荷分離のため起こらない。

次に遷移積分にのみ乱れを入れた場合について考える。 $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0.1$  のとき、Fig. 4.2 からわかる様に、エネルギーの時間変化に単純な正弦波振動が現れる。 $\bar{E}_V(t)$  と  $\bar{E}_K(t)$  の振幅は他のエネルギーよりもはるかに大きく、 $\bar{E}_V(t)$  と  $\bar{E}_K(t)$  は逆位相で振動する。これは、束縛されたホロン - ダブロン対のブリーザーモードが光励起によって誘起されたことを示す。さらに電荷とスピンの自由度間のエネルギー遷移が起こり、乱れによってスピン - 電荷結合が誘起される。 $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0.02$  のときと  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0.05$  のときでも、定性的に同じ結果が観測されることが確認できた。よって、束縛されたホロン - ダブロン対の光誘

起されたブリーザーモードは遷移積分に弱い乱れを入れた場合に共通に見られる特徴であることがわかる。

Fig. 4.1 (b) からわかる様に、遷移積分に乱れを入れると、 $\alpha_0(\omega)$  において、 $\omega = 6.381$  にある最大のピークの高エネルギー側の  $\omega = 6.479$  と  $\omega = 6.575$  に2つのピークが生成される。これらの2つのピークは、他の乱れによって発生するピークに比べはるかに大きい。さらに、前述のエネルギーの時間振動の周期は約70で、これはエネルギー0.090に相当する。この値は、3つのピークでの隣合ピーク間でのピークエネルギー差とほぼ同じである。これらの結果は Eqs.(2.9) の非対角要素から生じるものである。よって、乱れによって発生する2つの小さなピークは、最大ピークのブリーザーモードの素励起に関連するサイドバンドに属することがわかる。

同じ  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle$  の値を与えるが、異なるいくつかの乱数  $\tilde{\beta}_n$  を用いた場合には、エネルギーの振動の周期とピーク差エネルギーはほぼ変化しないことがわかった。さらに、本論文で考察した乱れの大きさの範囲  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle \leq 0.1$  領域においては、振動の周期とピーク差エネルギーは、 $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle$  にほぼ依存しない。この結果はブリーザーモードの素励起が遷移積分の乱れに関わらず存在し、乱れを入れることによりサイドバンドが光学活性化することを示している。振動の振幅は、おおまかに  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle$  に比例し乱れが強くなるにつれ光とブリーザーモードの結合が強くなる。

これらのエネルギーにおける単純な正弦波振動は、エネルギー遷移が散逸的でないことを示す。これは、乱れを入れることによって光励起と結合するのが、ただ一つの素励起であるという事実に由来する。この結果は、クーロン相互作用の現実的なパラメーターでは、大きなサイト数の系でも、束縛したホロン - ダブロン対をもつ状態は少数しかないとから、有限サイズ効果によるものではないと考えている。

次に、サイトエネルギーに乱れを入れる場合について考える。Fig. 4.2 からわかる様に、この場合、遷移積分に乱れを入れた時のエネルギーの特徴的な振動が観測されず、すべてのエネルギーは時間に対してほぼ一定である。さらに、Fig. 4.1 (b) からわかる様に、乱れによって最大ピークのサイドバンドは生成されず、また乱れによって生成されたピークの大きさは、遷移積分に同じ大きさの乱れを入れた場合のサイドバンドの大きさよりはるかに小さい。以上より、サイトエネルギーの乱れは光励起状態のダイナミクスと光吸収スペクトルにあまり影響を与えないことがわかる。

オージェ緩和が無視できない励起強度では、遷移積分に乱れを入れたときには、エネルギーの時間依存は単調に増加するもしくは減少する成分と、振動する成分の和によって与えられ。前者はオージェ再結合から、後者は遷移積分における乱れによって誘起される。

最後に、強励起における乱れの効果を考える。2つの乱れを入れた場合においてエネル

ギーの時間依存を調べた。エネルギーの時間依存において乱れを入れない場合と乱れを入れた場合の間に顕著な差はない。強励起時における、乱れの効果は弱励起時よりもはるかに弱い。

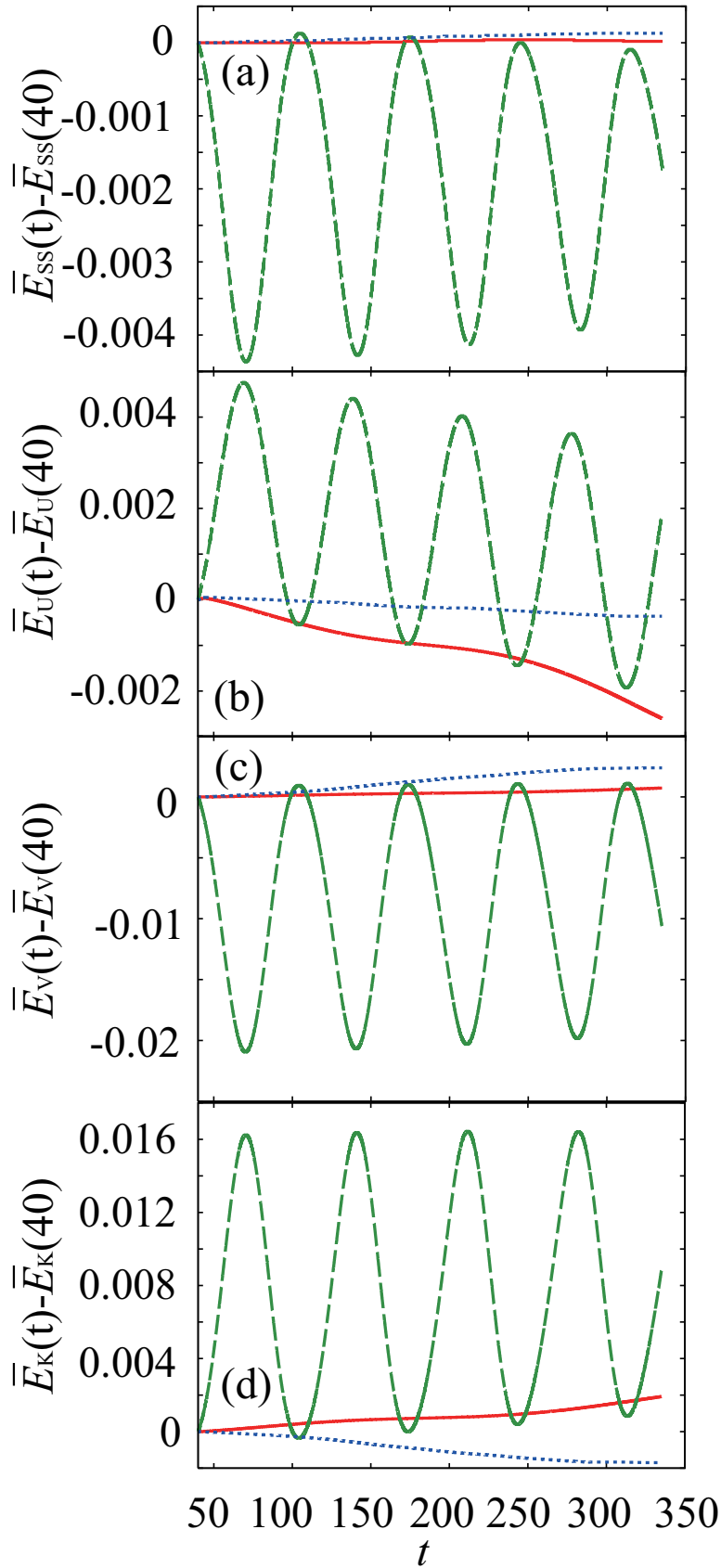


Fig.4.2 (a)  $\bar{E}_{SS}(t)$ , (b)  $\bar{E}_U(t)$ , (c)  $\bar{E}_V(t)$ , および (d)  $\bar{E}_K(t)$  の時間依存性を、 $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0$  かつ  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0$ ,  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0.1$  かつ  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0$ , および  $\langle |\tilde{\gamma}_n| \rangle = 0$  かつ  $\langle |\tilde{\beta}_n| \rangle = 0.1$  の場合を、それぞれ、実線、点線および破線で表す。クーロンパラメータは  $U = 10$  および  $V = 2.5$ 、振幅は  $A = 0.01$  を用いる。

## 第5章

### 議論

この章では、ET-F<sub>2</sub>TCNQ における実験によって得られた、光生成された荷電キャリアの寿命と、本研究において数値計算によって求められたそれを比較してみる。ここでは、純電子的過程が荷電キャリアの緩和を支配しており、超高速緩和が観測されている ET-F<sub>2</sub>TCNQ に注目をした。強励起の場合には、何が荷電キャリアであるかが明白になっておらず、そのため荷電キャリア数を推定することができず、緩和時間を推定することも難しい。そこで、この章では、ダブルトンやホロンが荷電キャリアであると考えられることができる弱励起の場合のみを考察することとする。光生成電荷の減衰時間  $\tau$  を以下の式によって定義した。

$$\tau = (N_{\text{HDP}}(t) - N_{\text{HDP}}(-\infty)) \left( \frac{dN_{\text{HDP}}(t)}{dt} \right)^{-1} \quad (5.1)$$

ここで、Fig. 3.9 に示した時間領域における  $N_{\text{HDP}}(t) = E_U(t)/U$  の時間に対する平均分配によって、 $dN_{\text{HDP}}(t)/dt$  を評価した。前述の様に、光生成されたホロン - ダブロン対の数  $N_{\text{HDP}}(t) - N_{\text{HDP}}(-\infty)$  は  $n_{\text{ph}}(\infty; A)$  に比例している。ホロン - ダブロン対が2つの状態と1つの状態の間で共鳴が起こる  $U = 10$  かつ  $V = 2.48$  で得た結果を用いる。

前述の様に、 $A \lesssim 0.02$  においては、 $dN_{\text{HDP}}(t)/dt \propto A^4$  と  $N_{\text{HDP}}(t) - N_{\text{HDP}}(-\infty) \propto A^2$  がほぼ厳密に成立するため、 $\tau \propto (N_{\text{HDP}}(t) - N_{\text{HDP}}(-\infty))^{-1}$  がほぼ厳密に成立する。 $0.02 \lesssim A \lesssim 0.06$  では、その関係は近似的にも成立しなくなるが、 $\tau$  は  $n_{\text{ph}}(\infty; A)$  が増加するにつれて減少する。

$A \lesssim 0.05$  では、 $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A)$  は  $n_{\text{ph}}(\infty; A)$  と同程度だが、 $A \gtrsim 0.06$  においては、ラビ振動の結果、 $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A)$  が  $n_{\text{ph}}(\infty; A)$  よりも顕著に大きくなる  $A$  の領域が現れる。その結果、 $n_{\text{ph}}(\infty; A_1) \simeq n_{\text{ph}}(\infty; A_2)$  と  $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A_2) \gg n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(A_1)$  を同時に満たすふたつの振幅の組、 $A_1$  と  $A_2$  が、領域  $A_1 < 0.05$  および  $A_2 > 0.06$  に存在することになる。例えば、

$n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(0.02) = 0.037$ 、 $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(0.1) = 0.12$  であり、 $n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(0.02) \gg n_{\text{ph}}^{\text{Max}}(0.1)$  となっているが、 $n_{\text{ph}}(\infty; 0.02) = 0.037$ 、 $n_{\text{ph}}(\infty; 0.1) = 0.034$  であり、 $n_{\text{ph}}(\infty; 0.02) \simeq n_{\text{ph}}(\infty; 0.1)$  となっている。このような場合においては、 $n_{\text{ph}}(\infty; A_1) \simeq n_{\text{ph}}(\infty; A_2)$  にも関わらず、 $A_2$  における  $\tau$  は  $A_1$  の場合よりはるかに小さい。これは Fig. 3.9 において見ることができる。 $A = 0.1$  における傾き  $dN_{\text{HDP}}(t)/dt$  が、 $A=0.02$  の場合よりもはるかに大きい。この原因の1つは、 $N_{\text{HDP}}(\infty)$  がほぼ同じにも関わらず、 $\bar{W}_n(t)$  が2つの場合で顕著に異なることである。例えば、 $A = 0.02$  における  $\bar{W}_1(t)$  ( $\bar{W}_0(t)$ ) は  $A = 0.1$  の場合よりはるかに大きい(小さい)。

数値結果から観測される最小の減衰時間は  $A = 0.1$  ( $n_{\text{ph}}(\infty; 0.1) = 0.034$ ) の場合で、そのとき、 $\tau = 1.8$  ps である。ここで、遷移積分の値として、 $\beta_n = 0.1$  eV を用いた。

ET-F<sub>2</sub>TCNQ においては、光生成された荷電キャリア密度の時間変化は、大まかに、時定数  $\tau_1$  と  $\tau_2$  の2つの指数関数の和によって再現される。また、荷電キャリアの密度が増えるにつれて、これらの定数は小さくなる。[8] この性質は、 $A \lesssim 0.06$  における結果と一致する。実験で観測された時定数は以下の通りである。平均光励起密度 0.003 の極めて弱い励起の場合は  $\tau_1 = 0.114$  ps、 $\tau_2 = 1.72$  ps となり、平均光励起密度 0.095 のより強い励起の場合は  $\tau_1 = 0.027$  ps、 $\tau_2 = 0.320$  ps となる。[8]

緩和時間  $\tau_1$  は  $\tau$  よりも顕著に小さく、緩和時間  $\tau_1$  の緩和は、本研究の結果からは説明することはできない。 $A = 0.1$  における減衰時間  $\tau$  は、極めて弱い励起の場合での  $\tau_2$  とほぼ同じである。しかし、 $\tau$  は、同程度の平均光励起密度での  $\tau_2$  よりも、はるかに大きい。実験において、表面での光励起密度は平均密度よりもはるかに大きい事が知られている。減少率  $dN_{\text{HDP}}(t)/dt$  は光励起密度に対し非線形に変化し、表面近傍の高密度電荷キャリアが緩和を支配している可能性がある。この電荷密度の不均一性が、上述の実験結果と理論結果の不一致の原因である可能性がある。

## 第6章

# 結論

1次元モット絶縁体において、光励起状態のダイナミクスを理論的に研究した。PPPモデルを用い、光パルスによって励起された非平衡状態の時間発展を数値的に計算した。最大光励起密度が18%以下の弱い光励起の場合において、光励起状態の荷電キャリアはホロンとダブロンであり、2組の束縛されたホロン-ダブロン対が結合して1組の束縛されたホロン-ダブロン対になるオージェ再結合過程が、光生成されたホロンとダブロン崩壊を支配している。強励起の場合においては、光励起状態の荷電キャリアはホロンとダブロンでは記述する事はできない。結果として、ホロン-ダブロン対のオージェ再結合過程は光生成電荷の主な崩壊経路ではなくなる。さらに、スピンと電荷の自由度は結合し、スピン緩和が起こる。光生成荷電キャリアの密度が大きくなるにつれて、崩壊時間は減少する。この傾向は実験結果と一致する。

## 第7章

# 今後の課題

序章で述べたように、応用に関連しても、オージェ緩和は以下の点においても注目されている。多くの系で、将来の光学デバイスとして期待される強相関電子材料へのオージェ緩和は発光源のエキシトンの崩壊を支配しており、オージェ緩和は発光効率を著しく低下させる。よって、よく光る物質を作るにはオージェ緩和を抑制することが極めて重要となる。また、オージェ緩和は太陽電池の高効率化に関連して注目を集めている impact ionization の逆過程である。オージェ緩和がエキシトンの崩壊を支配しており発光効率の低下が深刻な系では、オージェ緩和が速いということになる。しかし、従来のオージェ緩和の記述はオージェ緩和を引き起こす  $H_1$  が極めて小さい場合（オージェ緩和が極めて遅い場合）においてのみ正当化できる。オージェ緩和が速い系においては、オージェ緩和を従来の枠組みで記述することができる理論的根拠は無い。同様の議論から impact ionization が高効率で起きる系においても、従来のオージェ緩和の記述が正当化できるとは考えられない。

このような問題に挑戦するには、従来のオージェ緩和の記述が正しい電子相関効果が弱い極限でのオージェ緩和と、本研究により明らかになった強相関極限でのオージェ緩和が、相関強度を変えることにより、これらがどのようにつながっていくか、を研究することが重要となると考えられる。さらに、異なる描像で記述されるオージェ過程を比較することにより、より一般的な視点からオージェ過程の理解を進めることができる。これは、この基本的な物理過程の根本からの再検討につながる可能性がある。また、これにより速いオージェ過程の理解が進めば応用上への指導原理が確立されることが期待される。





# 謝辞

本研究は、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 複雑系解析学研究室 相原 正樹 教授のご指導のもとに行われたものです。

ご指導いただきました相原 正樹 教授には研究のみならず公私にわたっていつも気にかけていただき、ご指導、ご鞭撻いただきました。ここに、深く感謝の意を表します。名古屋工業大学 高橋 聡 教授には本研究を先導して頂きました。

また、物質科学全般における幅広い視野からの理論的解釈及びその考察を含め、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻をいただき、深く感謝の意を表します。

凝縮系物性学研究室 大門 寛 教授には、本研究の副指導教官として多大なるご協力をしていただきました。情報機能素子科学研究室 浦岡 行治 教授、凝縮系物性学研究室 服部 賢 准教授には、実験的な立場からの貴重なご助言、並びに多大な協力を頂きました。深く感謝致します。更に、本論文の審査に携わって頂いた先生方に深く感謝致します。

また、ゼミなどを通して討論並びに適切且つ貴重なご意見を頂いた光物性理論研究室 稲垣剛准教授、本研究室 重城貴信助教に深く感謝致します。

本研究において、名古屋工業大学 五味 広喜 特任助教には熱心なご協力と数多くのご助言を頂きました。心より感謝申し上げます。

秘書の横田 潤子氏には研究のサポートだけでなく、公私ともにいつも支えて下さったことに心から感謝いたします。また博士課程在学中、研究を進めていく上で、大きな励みとなった友人に心より感謝申し上げます。この5年間はよい縁にも恵まれ、公私ともに充実した研究生生活を送ることができました。

最後に、私の博士後期課程修了まで研究を続けるというわがままを温かく見守り、いつ

も心の支えになってくれた両親に最大限の感謝の意を表したいと思います。

末筆ながら、以上をもって謝辞とさせていただきます。

# 業績一覽

## 論文

- (1) "Effect of disorder on the relaxation of photoexcited states in one-dimensional Mott insulators" , Mami Segawa, Akira Takahashi, and Masaki Aihara, *Physica Status Solidi (c)* 6, No. 1, 256 - 259 (2009)
- (2) "Disorder effects on relaxation of photoinduced metallic phase in one-dimensional Mott insulators" , Mami Segawa, Akira Takahashi, and Masaki Aihara, *Journal of Physics Conference Series* 148, 012062 (2009)
- (3) "Auger Recombination of Photogenerated Charges in One-Dimensional Mott Insulators", Mami Segawa, Akira Takahashi, Hiroki Gomi, and Masaki Aihara, *Journal of the Physical Society of Japan* 80, 084721 (2011).

## 国際学会発表

- (1) "Effect of disorder on the relaxation of photoexcited states in one-dimensional Mott insulators" , Mami Segawa, Akira Takahashi, and Masaki Aihara, *International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, (EXCON'08)*, Kyoto, Japan, June, 2008
- (2) "Disorder effects on relaxation of photoexcited states in one-dimensional Mott insulators" , Mami Segawa, Akira Takahashi, and Masaki Aihara, *International Conferences on Photo-Induced Phase Transitions (PIPT)*, Osaka, Japan, November, 2008
- (3) "Effect of lattice motions on the relaxation of photoexcited states in one-dimensional Mott insulators", Mami Segawa, Akira Takahashi, and Masaki

- Aihara, 5th International Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics, Rennes, France, October, 2009
- (4) "Effect of lattice motions on the relaxation of photoexcited states in one-dimensional Mott insulators", Mami Segawa, Akira Takahashi, and Masaki Aihara, 17th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC10), Argonne, America, June, 2010
- (5) " Auger recombination process of excitons and ultrafast relaxation in one-dimensional Mott insulator", Mami Segawa, Akira Takahashi, and Masaki Aihara, 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials (EXCON'10), Brisbane, Australia, July, 2010

## 国内学会発表

- (1) " 1次元モット絶縁体における光励起状態の緩和に対する乱れの効果", 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 2008 年 3 月
- (2) " 1次元モット絶縁体における光励起状態の緩和に対する格子の運動の効果", 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手大学, 2008 年 9 月
- (3) " 1次元モット絶縁体における光励起状態の緩和に対する格子の運動の効果 II", 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 日本物理学会第 64 回年次大会, 立教大学, 2009 年 3 月
- (4) " 1次元モット絶縁体における光励起状態の緩和に対する格子の運動の効果 III", 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月
- (5) " 1次元モット絶縁体における光励起状態の緩和に対する格子の運動の効果 IV", 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 日本物理学会第 65 回年次大会, 岡山大学, 2010 年 3 月
- (6) " 1次元モット絶縁体における光励起状態のオージェ緩和", 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 大阪府立大学, 2010 年 9 月
- (7) " 1次元モット絶縁体における光励起状態のオージェ緩和と強相関特有の緩和", 瀬川真未, 高橋聡, 相原正樹, 日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学, 2011 年 3 月

## 参考文献

- [1] H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura: *Nature (London)* **405** (2000) 929.
- [2] M. Ono, K. Miura, A. Maeda, and H. Matsuzaki, H. Kishida, Y. Taguchi, Y. Tokura, M. Yamashita, H. Okamoto: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 085101.
- [3] H. Kishida, M. Ono, K. Miura, H. Okamoto, M. Izumi, T. Manako, M. Kawasaki, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Tohyama, K. Tsutsui, and S. Maekawa: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 177401.
- [4] M. Ono, H. Kishida, and H. Okamoto: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 087401.
- [5] T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Tokura, H. Ghosh, A. Shukla, S. Mazumdar, and M. Kuwata-Gonokami: *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 2204.
- [6] M. Ashida, T. Ogasawara, Y. Tokura, S. Uchida, S. Mazumdar, and M. Kuwata-Gonokami: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2831.
- [7] S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 057401.
- [8] H. Okamoto, H. Matsuzaki, T. Wakabayashi, Y. Takahashi, and T. Hasegawa: *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 037401.
- [9] T. Miyagoe, S. Tao, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Ohtsu, M. Hasegawa, S. Takaishi, M. Yamashita, and H. Okamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 023711.
- [10] H. Uemura, H. Matsuzaki, Y. Takahashi, T. Hasegawa, and H. Okamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 113714.
- [11] Y. Mizuno, K. Tsutsui, T. Tohyama, and S. Maekawa: *Phys. Rev. B* **62** (2000) R4769.
- [12] S. Koshihara, Y. Tokura, Y. Iwasa, and T. Koda: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 431(R).

- [13] H. Matsuzaki, W. Fujita, K. Awaga, and H. Okamoto: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 017403.
- [14] H. Okamoto, K. Ikegami, T. Wakabayashi, Y. Ishige, J. Togo, H. Kishida, and H. Matsuzaki: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 037405.
- [15] N. Maeshima and K. Yonemitsu: Phys. Rev. B **74** (2006) 155105.
- [16] N. Maeshima and K. Yonemitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 074713.
- [17] N. Maeshima and K. Yonemitsu: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 074713.
- [18] K. Yonemitsu and N. Maeshima: Phys. Rev. B **79** (2009) 125118.
- [19] K.E. O' Hara, J.P. Wolfe: Phys. Rev. B **62** (2000) 12909.
- [20] H. Htoon, J. A. Hollingsworth, R. Dickerson, and V. I. Klimov: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 227401.
- [21] M. Kuwata-Gonokami: Solid State Commun. **134** (2005) 127.
- [22] L. Huang and T. D. Krauss: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 057407.
- [23] V. I. Klimov, S. A. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J. A. McGuire, and A. Piryatinski: Nature (London) **447** (2007) 441.
- [24] M. Cini: Solid State Commun. **24** (1977) 681.
- [25] G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 504.
- [26] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. B **22** (1980) 3710.
- [27] W. Nolting, G. Geipel, and K. Ertl: Z. Phys. B **92** (1993) 75.
- [28] F. Wang, Y. Wu, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz: Phys. Rev. B **73** (2006) 245424.
- [29] E. Perfetto: Phys. Rev. B **77** (2008) 115401.
- [30] G. Seibold, F. Becca, and J. Lorenzana: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 016405.
- [31] B. D. Napitu and J. Berakdar: Phys. Rev. B **81** (2010) 195108.
- [32] A. Takahashi, H. Gomi, and M. Aihara: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 206402.
- [33] A. Takahashi, H. Gomi, and M. Aihara: Phys. Rev. B **69** (2004) 075116.
- [34] A. Takahashi, H. Itoh, and M. Aihara: Phys. Rev. B **77** (2008) 205105.
- [35] M. Segawa, A. Takahashi, and M. Aihara: Physica Status Solidi (c) **6** (2009) 256-259.
- [36] M. Segawa, A. Takahashi, and M. Aihara: Journal of Physics **148** (2009) 012062.
- [37] F.B. Gallagher and S. Mazumdar: Phys. Rev. B **56** (1997) 15025.
- [38] F. Gebhard, K. Bott, M. Scheidler, P. Thomas, and S. W. Koch: Philos. Mag. B **75** (1997) 13.

- 
- [39] F. Gebhard, K. Bott, M. Scheidler, P. Thomas, and S.W. Koch: *Philos. Mag. B* **75** (1997) 47.
- [40] F. H. L. Essler, F. Gebhard, and E. Jeckelmann: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 125119.
- [41] E. Jeckelmann: *Phys. Rev. B* **67** (2003) 75106.
- [42] H. Matsueda, T. Tohyama, and S. Maekawa: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 033102.
- [43] N. Tsuji, T. Oka, and H. Aoki: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 047403.
- [44] T. Oka and H. Aoki: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 241104(R).
- [45] N. Maeshima and K. Yonemitsu: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 2671.
- [46] J. D. Lee and J. Inoue: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 205121.
- [47] H. Gomi, A. Takahashi, T. Ueda, H. Itoh, and Masaki Aihara: *Phys. Rev. B* **71** (2005) 045129.
- [48] H. Itoh, A. Takahashi, and M. Aihara: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 075110.
- [49] F. B. Gallagher and S. Mazumdar: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 15025.