梯子型ハロゲン架橋白金錯体における光誘起ダイナミクス

大原潤^A, 山本昌司^B

横浜国立大学大学院工学研究院^A, 北海道大学大学院理学研究院^B

Photoinduced phase transition in platinum-halide ladder compounds

Jun Ohara
A and Shoji Yamamoto $^{\rm B}$

Faculty of Engineering, Yokohama National University^A, Department of Physics, Hokkaido University^B

Employing an extended Peierls-Hubbard Hamiltonian, we investigate the dynamic properties of photoexcited platinum-halide ladders. The photoinduced phase transition from a in-phase charge-density-wave (IP-CDW) state to an out-of-phase charge-density-wave (OP-CDW) state is revealed with the variational analyses and the real-time simulations of the excited states of the system. The photogenerations of kinks are closely related to the global phase conversion and its threshold behavior.

1 序

「物質と光の結びつき」に関する研究は,基礎物理としての興味はもとより,機能性物質の開発という観点からも需要が高く,理論・実験そして材料工学分野をも巻き込み,拡大し続けている.光誘起相転移に関する研究はその最たる例である.電子相を光によって制御する試み(光誘起金属 - 絶縁体転移など)は,無機・有機物を問わず広く行われており[1,2],理想的な低次元電子・格子結合系として知られている八ロゲン(X=Cl, Br, I)架橋金属(M=Pt, Pd, Ni) 錯体化合物群においても活発に行われている[3,4].

近年,従来型の単核 PtX 鎖を配位子によって 梯子状に架橋した梯子型ハロゲン架橋白金錯体 (MX 梯子)が合成され [5,6][図 1],鎖間相関の もたらす物性の多様化に注目が集まっている. 本物質では極低温で競合する 2 つの電子相が知 られている [7].共に鎖内ハロゲン副格子の 2 量 体化を伴う Peierls 絶縁相であるが,白金原子上 の電荷配列パターンが異なっており,鎖間でそ れが揃っているものをin-phase charge-densitywave (IP-CDW)状態[図2(a)],鎖間で半周期分 ずれているものをout-of-phase charge-densitywave (OP-CDW)状態[図2(b)]と呼ぶ.過去我々 は,基底状態光学特性に対する理論的解析[8]を 通して,2つの相が光学観測によって識別可能 であることを指摘した.特にIP-CDW相の光学 特性は従来の鎖状類似化合物に観られないもの であり,本梯子系における光誘起物性はますま す興味深い.そこで我々は,光励起状態のダイ ナミクスに注目し,競合する上記2相間の光誘 起相転移現象について理論的解析を行った.

2 方法

我々は梯子型白金錯体に,金属 *d*_{z²},ハロゲ ン *p*_z,配位子 π 軌道を取り扱った *d*-*p*-π 模型 [8][図 1] を適応し,変分的手法と実時間シミュ レーションを用いて,その光励起状態の緩和過



図 1: 梯子型白金錯体に適応した拡張 Peierls-Hubbard 模型.金属 Md_{z^2} , ハロゲン Xp_z , 配 位子 $L\pi$ 軌道を扱う.各軌道間の重なり積分 を t_{MX}, t_{ML}, t_{XL} で表し,それぞれの軌道エネ ルギーを $\varepsilon_A(A = M, X, L)$ とする.Kは MX間バネ定数であり,金属原子 $(u_{n:lM})$, ハロゲン原子 $(u_{n:lX})$ の平衡位置からの格子変調は,電子・格子結合 (α, γ, β) を通して電子系と相 互作用している.ここで, $n = 1, 2, \cdots, N$: l = 1, 2である.Coulomb 相互作用としては, オン・サイト $U_A(A = M, X, L)$ とサイト間 $V_{AA'}^{\text{leg}}, V_{AA'}^{\text{rung}}, V_{AA'}^{\text{diag}}(A, A' = M, X, L)$ を考慮する.

程を解析する.特に本論文では IP-CDW 相が 準安定相となる典型的パラメータを選び,光照 射によって IP→OP 相転移が誘起され得るかを 調査する.ここで,Coulomb 相互作用について は,Hartree-Fock(HF)近似の範囲で扱う.

金属 $(u_{n:lM})$, ハロゲン $(u_{n:lX})$ の平衡位置から のずれをもとに, MX間ボンド長変化を, $l_{n:l} =$ $u_{n:lX} - u_{n:lM}, r_{n:l} = u_{n+1:lM} - u_{n:lX}$, と定義す る. 純粋な IP[OP]-CDW 相においては, $l_{n:l} =$ $-r_{n:l} = (-1)^n [(-1)^{n+l}] u$ である [図 3(a),(b)]. ここで, IP-CDW 相を背景として OP-CDW 相 が生じる状況を考えると, それは即ち, 片側の 鎖にのみ逆位相ドメインが発生している状況と なる [図 3(c)]. そこで我々は, 各 leg 上にキンク 対が発生可能な格子変調 [9],

$$l_{n:l} = -r_{n:l} = (-1)^n u \times \left[1 + \delta u_l \{ \tanh\left(\frac{|n - N/2| - d/2}{\xi_l}\right) - 1 \} \right], \quad (1)$$

を仮定する. d = 0 での self-trapped exciton (STE) の形成から,それが距離 d 離れたキンク 対へ乖離する様子を記述可能である. $\delta u_l, \xi_l$ は 第 $l \log \pm 0$ 局所的格子欠陥の大きさと幅を表す. またシステムサイズN = 40とする. $\delta u_l, \xi_l$ は 変分パラメータとし,各d毎に励起状態エネル ギーを最小化するものとして決定する.d = 0からの増大に伴う,格子形状・励起状態エネル ギーの振る舞いを調べることで,可能な光励起 状態の格子緩和過程を明らかにする.



図 2: IP-CDW 相 (a) と OP-CDW 相 (b) の概念 図 (配位子は省略している). *u* はボンド長歪み の大きさ.(c) は 1 部分の位相反転による OP-CDW 相の発生の様子を示す.

また光励起状態の時間発展模様を直接観測す るために,時間依存 Hartree-Fock法 [10] に基づ き,Schrödinger 方程式を数値的に解くことで, HF 波動関数の時間変化を追跡する.その際,格 子変調 ($u_{n:lM}, u_{n:lX}$) も Newton 方程式に従い数 値的に解く.初期状態として IP-CDW 状態を想 定するが,初期格子配位に対して,十分小さい (純粋な IP-CDW 相における格子変調の大きさ に対して3桁程度小さい) 局所的歪みを,光反 応のトリガーとして加える [11].

IP, OP相を特徴づける量を以下に定義する.

$$L_n^{\rm IP(OP)} = \frac{(-1)^n}{2} (l_{n:1} + \sigma^{\rm IP(OP)} l_{n:2}), \qquad (2)$$

$$R_n^{\rm IP(OP)} = \frac{(-1)^{n+1}}{2} (r_{n:1} + \sigma^{\rm IP(OP)} r_{n:2}), \quad (3)$$

$$O^{\rm IP} = \frac{1}{2N} \sum_{n} (L_n^{\rm IP} + R_n^{\rm IP}), \qquad (4)$$

$$O^{\rm OP} = \frac{1}{2N} \sum_{n} (L_n^{\rm OP} + R_n^{\rm OP}),$$
 (5)

ここで, $\sigma^{\rm IP} = 1, \sigma^{\rm OP} = -1$ である.これらの 量を評価することにより,電子相の変化を追う.

3 結果

表 1:1電子・正孔対励起状態 (a) と2電子・正 孔対励起状態 (b)の格子緩和過程において,各 dで最適化された ($\delta u_1, \delta u_2$).

	d = 0	d = 4	d = 8	d = 12
(a)	(0.5, 0.5)	(0.2, 0.2)	(1.1, 0.0)	(1.0, 0.0)
(b)	(1.0, 1.0)	(1.3, 0.4)	(1.1, 0.2)	(1.1, 0.0)

図3に変分計算による光励起状態の断熱ポテ ンシャルを示す.1電子・正孔対励起時[図3(a)] では,その状態エネルギーが dの増加に対して 非単調な振る舞いをしており,ポテンシャル障 壁が存在している.表1(a)に示した各dでの局 所歪みの大きさ $(\delta u_1, \delta u_2)$ から, d が十分大きい 時にはキンク対は片側の鎖上のみに存在してい る, つまり OP-CDW ドメインが形成されてい ることが分かる.しかし,このエネルギー障壁 のため,d = 0で両鎖に跨ったSTEが形成され るものの、それ以上の格子緩和が起こることは ない.以上より,1電子・正孔対励起では,STE は形成されるが, OP-CDW ドメインは発生し得 ないと予想される.一方,2電子・正孔対励起状 態 [図 3(b)] では,状態エネルギーは d に対し単 調減少であり,dの増大に伴う格子緩和が可能で ある.また表1(b)より,両鎖に跨ったSTEがd の増加とともに片側の鎖上に集中して行き,そ れがキンク対へ乖離してゆく様子がわかる.以 上から, IP-CDW 背景に OP-CDW ドメインが 増大してゆく巨視的な構造相転移が期待される これは2光子吸収以上で光誘起 IP→OP 相転移 が起こることを示唆している.

図4に光励起状態の時間発展模様を視覚化する.1電子・正孔励起では,時間経過しても初期のIP-CDW状態を保っており,大域的な電子相の変化が起こっていないことが分かる.また図



図 3: IP-CDW 状態から OP-CDW 状態へ構造 相転移する際の光励起状態の断熱ポテンシャル . 純粋な IP-CDW 状態エネルギーを原点として , 1 電子・正孔対励起状態 (a) , 2 電子・正孔対励 起状態 (b) エネルギー ΔE の d 依存性を示す . ここで , 鎖内重なり積分 t_{MX} をエネルギー・ユ ニットとしている . また , 各ドメインの大きさ を表す O^{IP}, O^{OP} の d 依存性も同時に示す .

4(a) を注意深く観察すると,0.1-0.2[ps] 程度で 両鎖に跨った STE が確認できる.しかし,上述 したエネルギー障壁の存在により,その STE は キンク対へ緩和することなく消失して行く.一 方,2電子・正孔励起では,IP-CDW 状態を背 景に OP-CDW ドメインが成長して行く様子が 見て取れる.まず両鎖に広がった STE が形成さ れ,それが片側の鎖上へ集中する.その後キン ク対へ乖離し,その運動に伴い逆位相ドメイン が拡大してゆく.この様に局所的な格子欠陥が 大域的な電子相変化へ発展して行く様子を捉え る事が出来た.本シミュレーション結果は,上 述した変分法的解析結果と矛盾しない.



図 4: 光誘起 IP→OP 転移の実時間シミュレーション.時刻 t = 0[ps] で光励起された 1 電子・正孔対励起状態 (a) と 2 電子・正孔対励起状態 (b) の時間発展を示す.各時刻 t,ユニット n における, IP-, OP-CDW 相のオーダー・パラメータ及び各 leg 上のボンド長を濃淡プロットしている.

4 議論およびまとめ

我々は,変分計算と実時間シミュレーション により,梯子型ハロゲン架橋白金錯体の光誘起 IP→OP 転移を見出した.この大域的電子相変 化は,光誘起キンクの発生が鍵となっている.1 光子励起では,エネルギー障壁がSTEのキンク 対への乖離を阻害しており,相転移は起こらな い.これは,光誘起相転移現象で広く観られる 励起光強度に対する閾的振る舞いを示している.

著者らは同様な計算により, OP-CDW 状態 から IP-CDW 相への光誘起相転移も確認して いる.ただしこの場合,1光子励起でも相転移 が起こる.この様に IP→OP, OP→IP 転移は, その閾的振る舞いが異なっている.この差異は, IP-CDW 相と OP-CDW 相の電子構造起因であ ると考えられる.IP-CDW 相では, OP-CDW 相に比較して,配位子を介した鎖間の Md_{z^2} 軌 道が顕著に混成しているため[8],その混成を壊 すキンクの発生には, OP 相背景時より高い励 起エネルギーが必要となる.

本解析で明らかにした,準安定から真安定状 態への光誘起相転移を現実で観測するためには, 2相の安定性を制御する必要がある.これには 圧力印加が有力であると考えており,光・圧力の

相乗効果による相制御の可能性も模索して行く.

参考文献

- S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, and T. Koda, Phys. Rev. Lett. 68, 1148 (1990).
- [2] S. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, et al., Chem. Mater. 20, 3048 (2008).
- [3] H. Matsuzaki, T. Matsuoka, H. Kishida, et al., Phys. Rev. Lett. 90, 046401 (2003).
- [4] K. Kimura, H. Matsuzaki, S. Takaishi *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 075116 (2009).
- [5] D. Kawakami, M. Yamashita, S. Matsunaga, *et al.*, Angew. Chem. **118**, 7372 (2006).
- [6] A. Kobayashi and H. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc. **128**, 12066 (2006).
- [7] K. Funase and S. Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 044717 (2006).
- [8] S. Yamamoto and J. Ohara, Phys. Rev. B 76, 235116 (2007).
- [9] A. Mishima and K. Nasu, Phys. Rev. B 40, 5593 (1989).
- [10] A. Terai and Y. Ono, Prog. Theor Phys. Suppl. **113**, 177 (1993).
- [11] K. Iwano, Phys. Rev. B **61**, 279 (2000).