

1. 研究組織

研究代表者：岩野薫

2. 実施報告

研究題目：「擬1次元強相関電子系における光学スペクトル」

1. 序

擬1次元ハロゲン架橋Ni錯体は1次元強相関電子系の典型例としてこれまで注目されてきた。この系は図1にあるとおり、ハロゲン（今回の想定ではBr）とNiが交互に1次元的に並んだ構造を有している。電子構造的には、その最外殻はNiの $3d_{z^2}$ および Brの $4p_z$ 軌道にあると考えられ、しかも、前者の軌道内のかかなり強いクーロン斥力によってそこに電子が一個ずつ、しかも隣のNiサイト間とスピンの向きが反平行になるように入るといわれる。モット絶縁体になる。（図1を参照のこと。）一方、各Brには電子が2個入り、一応閉殻状態になるが、その軌道エネルギーはNiのそれに比較的接近している。そのため、前述のような基底状態上の最低光学励起を考えた場合、それはBrからNi上への遷移となり、従って本系はモット絶縁体のうちでもいわゆる電荷移動型であると言える。

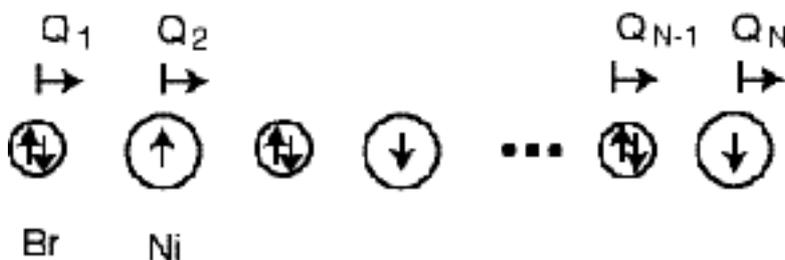


図1：本系の概念図。

今回の研究では、このような光学励起（吸収スペクトル）に焦点を当ててそのスペクトル形状にまで踏み込んだ数値計算を行った。ここでの第一のポイントは、本研究の手法として形状まで正確に決定可能な動的密度行列繰り込み群法（=DDMRG法）を用いるということである。これによって電子相関の効果をほぼ正確に取り込むことが可能で、従来用いられていたようなハートリーフォック近似やRPA近似はもとより、量子モンテカルロ法と比べても信頼性において数段上の結果を得ることが出来る。次に第2のポイントとして、有限の強さの電子格子相互作用に基づく格子揺らぎの効果をも取り入れたということが挙げられる。最近、高温超伝導体である銅酸化物系でも電子格子相互作用の役割が関心を持たれているが、電子相関と電子格子相互作用（しかもどちらも比較的強い）を同時に取り入れてスペクトル形状を求めた例は世界的に見てもほとんど例がないと思われる。本研究はこのような点においても特色があると言える。

2. モデル

以下にモデルハミルトニアン（一種のdpモデル）を示す。

$$\begin{aligned}
H = & - \sum_{l\sigma} t(l) (C_{l+1\sigma}^\dagger C_{l\sigma} + h.c.) + \sum_l \epsilon(l) n_l + \sum_{l=odd} U_p n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} \\
& + \sum_{l=even} U_d n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} + \sum_l V(l) n_l n_{l+1} + \sum_{l=odd} V_{pp} n_l n_{l+2} \\
& + \sum_{l=even} V_{dd} n_l n_{l+2} + \sum_l \frac{K_l}{2} Q_l^2, \quad (1)
\end{aligned}$$

ここで、 $C_{l\sigma}$ は電子の演算子であり、 n_l はその数演算子である。(Brサイトが奇数サイト、Ni サイトが偶数サイトとする。) また、 Q_l は各イオンの鎖方向の変位である。ここで、格子に関係した項は最後の弾性エネルギーの項は当然として、その他は第 1, 2 項および第 5 項である。詳細は省くが、まず、第 1, 2 項は隣り合ったサイト間の相互作用なのでその間の距離に依存するのは当然であり、また、第 2 項は隣接するイオンからのクーロンポテンシャル (= サイトエネルギー) を表しており、従ってこれもまた格子変位に依存する。ちなみに、第 6, 7 項は次近接サイト間のクーロン斥力である。これも本来は格子変位に依存するはずであるがここでは簡単のため定数にしてある。このような格子の電子状態への影響は本来は格子の状態もフォノン (ボソン) として量子化して取り入れるのが最も厳密である。しかしながら電子 (フェルミオン) と違ってその状態数の多さ故に今回は量子的な取り扱いは避け、代わりに半古典近似を行った。具体的には、各格子変数にゼロ点振動に相当する程度の揺らぎを与えてその揺らいだ各格子変位パターンにおいてスペクトルを計算し最後にサンプル平均を行う。この方法では完全量子化の場合の状態数の多さは回避出来るが代わりにサンプル平均が負荷となる。現在のところ、一回の計算時間をスピン対称性を使う事により出来るだけ高速化して対処している。

3. 結果

第 2 図に式 (1) のハミルトニアンを用いて得られた最低吸収帯のスペクトルを示す。まず強調しておきたいことは、上記ハミルトニアンは項の数が多く結構複雑であると言うことである。もちろん、いわゆる化学の (第 1 原理計算と言う意味の) 立場からすると扱う軌道の数を大幅に制限しているなど、これでもかなりの単純化の産物であるが、しかしながら通常の物性論的な扱いからすると相当現実的になっている。このように必要に応じて項を追加出来るというのは今回の方法の有利さの一つである。次に、本計算ではちょうど 10 meV の人為的な幅 (ローレンツ幅) を最初から導入してある。これは有限系 (今回は 36 サイト) の計算では各吸収ピークはデルタ関数になってしまい数値的な取り扱いが出来ないからである。もちろん、この人為的な幅を小さくすればするほどよりスペクトルの分解能は上がる訳だが、計算の収束が遅くなるので今回はこの程度に留めている。この点を除けば、今回の計算はほぼ厳密と考えられる。と言う意味は、図にもあるとおり、スペクトル強度は各エネルギーごとに独立に行われ、従ってそこにはそれ以上の仮定はないからである。今回はたまたま計算結果が励起子吸収ピークに注目しているためその形状は後述のようにローレンツ曲線によって fitting 出来るが、もっと非自明な形状の場合でも同様に計算出来るはずである。

さて、以上のような前置きを踏まえて肝心な結論に話を進めるが、得られたスペクトルからスペクトル幅 (半値半幅) は以下のように fitting された。

点線 (電子相関のみ) : 10.06 meV

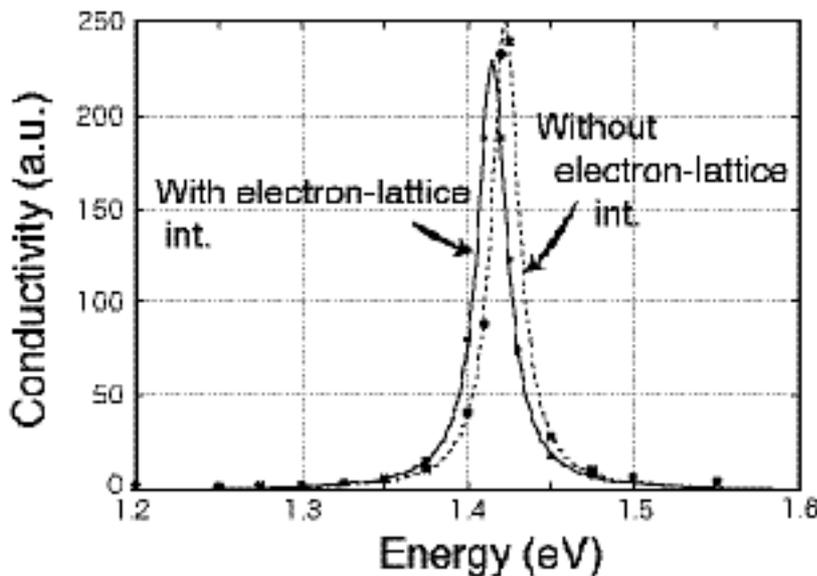
実線 (電子相関 + 電子格子相互作用) : 10.78 meV

「げた」としてある人為的な幅が 10 meV なので、結果として、電子相関の寄与が 0.06 meV 程度、電子格子相互作用の寄与が 0.72 meV 程度ということになる。もちろんこれらの値はハミルトニアン (1) において用いられているパラメータの値に依り、ここで、電子相関についてはこれまでの研究から現実系の

記述に妥当とされている値、電子格子相互作用については明確な評価がないので類似物質のそれを借用した。なお、後者は決して弱い値ではなく、むしろ中間結合とも言えるくらいの値である。ところが、今回の計算ではそれにもかかわらずスペクトル幅として 1 meV に満たない幅しか得られておらず、これは以前から筆者は提唱していた本系における「電子格子相互作用の非自明な抑制」を意味していると理解出来る。これは簡単に言うと強相関系の性質の一つとして素励起（この場合は励起子）の性質（エネルギー分散）が本来の電子系のそれと定性的に変わってしまい、さらに本系の電子格子相互作用がそのために新たに定義直されて実効的に効かなくなると言う状況に対応している。（詳しくは参考文献を参照のこと。）

一方、前者（電子相関効果）の物理的意味を述べると、まず電子・正孔の 2 体相関として励起子が形成され、これは通常の半導体・絶縁体でも観測されるありふれたものである。理論的には、ハートリーフォック近似ではこれすらも表現出来ないが、RPA 近似ならその効果は正確にはないが一応取り込まれている。問題はこれを超える高次の効果で、考えられるものとして、例えば、1 重項励起子とマグノン対の結合、3 重項励起子とマグノン結合などがあり、これらは通常の RPA 近似を当然超えておりおそらく高次 RPA 近似によって原理的には取り入れることが出来るが、しかしながらその扱いは相当限定される。（すなわち、正確さを期すためには計算の労力が膨大である。）本計算では、これらの効果がほぼ厳密に、すなわち、無限次まで正確に考慮されているが、それでもその幅への寄与が小さいということは、それらの効果が定量的に効かないということの意味している。このことはもっと簡単なモデル（たとえば単 1 バンド Hubbard モデル）において既に主張されており、今回の結果はそれと矛盾しないものである。

もう一つのポイントとして、幅ではなくピーク位置がある。実線と点線を比べるとわずかに実線、すなわち、電子格子相互作用のある方が低エネルギーシフトしている。これは励起子自己エネルギーの実部に相当するが、その大きさは約 8 meV 程度と見積もられる。1 meV 程度だった虚部（幅）と比べると若干大きい気がするが、今回の系の大きさが 36 サイトと比較的小さいことを考えるとその効果が強調されすぎて発現したのではないかと推測される。（red shift は励起子の局在化と関係しており、系のサイズに敏感と考えられる。もっとも、その詳細は今のところ不明なので今後の検討が必要であるのは確かである。）



第 2 図：擬 1 次元臭素架橋 Ni 錯体の吸収スペクトルのモデル計算。これは励起子吸収帯に相当する。電子格子相互作用がゼロの場合（しかし、電子相関の効果は強い）と有限の場合を重ねて示した。実線および点線はローレンツ曲線による fitting の結果である。

最後に実験との関係について記す。対応する吸収スペクトルは各温度において測定されておりかなりの温度依存性を示すが、本計算は絶対零度のそれに対応しているため極低温のデータと比較する。まず、実験スペクトルの半値全幅は約 3.5 meV である。これは実は異常にとってもいいくらい先鋭である。例えば、ほ

とんどの構造を有し金属がNiからPdに置換された系があるが、その場合のスペクトル幅は200 meV程度と見積られる。後者はモット絶縁体でなく電荷密度波系であるのでこれまでに述べた電子格子相互作用の抑制メカニズムは全く働かないのだが、それと比べると定性的な違いがあることがよく理解される。定量的にも、実験のスペクトルが不純物や格子欠陥などによる不均一広がりを有することを考慮すると、本計算との対応は悪くない。もちろん、パラメータの値（電子格子相互作用）に曖昧さがあるためこれで最終結果とは言えないが、今回の計算が実験と矛盾していない事ははっきり言える。

[参考文献] K. Iwano et al., Phys. Rev. B 66, 235103 (2002).

4. 成果発表等

[口頭研究発表]

- 学術創生研究会（4月：都立大）発表：ハロゲン架橋Pd錯体における光誘起相転移
- 2004秋の物理学会発表：擬1次元ハロゲン架橋Pt・Pd錯体における
低エネルギー集団的励起子状態の可能性
- 2005春の物理学会発表：梯子形ハロゲン架橋白金錯体の光学スペクトル

[発表論文（査読）]

K. Iwano, Phys. Rev. B 70, 241102(R) 2004.

"Theory for photoinduced phase transitions from a CDW state to a Mott-Hubbard insulator in a quasi-one-dimensional Br-bridged Pd compounds"

[投稿中の論文]

K. Iwano, submitted to Phys. Rev. B.

"Localization and delocalization of carriers in quasi-one-dimensional halogen-bridged Ni complexes - a hindrance to insulator-to-metal transitions in a Mott-insulator chain"