

論文内容要旨 (和文)

2017年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学 専攻 物理学 分野

氏 名 渡邊 侑子



論 文 題 目

一次元電荷密度波状態における二量体化歪とスピンパイエルズドメインによる非断熱量子揺らぎ

物質の性質を微視的な視点から理解するためには、量子力学を用いて多数の電子や原子、分子の振る舞いを記述する必要がある。これは量子多体問題と呼ばれ、理論・実験の双方から研究が続けられている。

近年、電子間相互作用と電子-格子相互作用の両方が重要な物質として、有機電荷移動錯体が注目を集めている。有機電荷移動錯体は、ドナー分子 (D分子) とアクセプター分子 (A分子) から構成される分子性物質であり、電子間相互作用と電子-格子相互作用の協力や競合によって多彩な電子-格子相を持つほか、相互作用を媒介とした光誘起協力現象や超高速な電子状態の変化を示すことが報告されている。このような量子多体系を理論的に研究する上で、解析的な計算だけでは限界があり、計算科学的アプローチが有効となる。強相関電子系を扱う代表的な計算手法としては、厳密対角化法や密度行列繰り込み群法、量子モンテカルロ法や変分モンテカルロ法などが挙げられる。しかし、これらの計算手法には、大きな系の計算ができない、次元にしか適用できない、負符号問題などが存在することに加え、取り込まれた量子多体効果の背景にある物理が見えにくいという欠点がある。

本研究では、電子相関と非断熱電子-格子相互作用を精度よく計算でき、尚且つ、量子揺らぎを可視化することができる非断熱共鳴ハートリー・フォック (resonating Hartree-Fock, ResHF) 法を用いて、有機電荷移動錯体テトラシアフルバレンクロロニル (TTF-CA) の電荷密度波相 (中性相) の基底状態を解析した。非断熱 ResHF 法では、多体の波動関数を、電子状態を表すスレーター行列式とフォノンのコヒーレント状態の直積を重ね合わせることで近似する。従来の配置間相互作用法と異なり、各スレーター行列式に独立な分子軌道を与え、格子のコヒーレント状態も配置ごとに異なるものを用いるため、少ない配置数で効率よく電子間相互作用と非断熱電子-格子相互作用を取り込むことができる。TTF-CA は、D分子からA分子への電荷移動量が $T_c = 81\text{K}$ で大きく変わる中性-イオン性相転移を示すことが知られている。中性相は電荷密度波状態であるが、テラヘルツ電場を照射すると、サブピコ秒の時間スケールで高速に電気分極が生成されることが報告されている。更に、テラヘルツ電場による反射率変化の時間発展は、テラヘルツ電場によって誘起された分子間の電荷移動量の変化と、イオン性相ドメインの伸縮運動で説明できることが指摘されている。イオン性相と中性相は電子状態と格子構造の両方が異なるため、このようなドメインの高速ダイナミクスについては未解決な問題が残っている。本研究では、中性相の基底状態における量子揺らぎの特徴を明らかにすることで、テラヘルツ電場応答におけるイオン性相ドメインの高速ダイナミクスについても考察する。モデルハミルトニアンとしては、D分子とA分子の違いを表す交替ポテンシャルと、中性相とイオン性相の格子構造の違いを記述する SSH 型電子-格子相互作用を含む一次元拡張ハバードモデルを採用した。

非断熱 ResHF 波動関数を解析した結果、電荷密度波相の基底状態では、格子が結合交代したスピン密度波であるスピンパイエルズ状態のドメイン (スピンパイエルズドメイン) が量子揺らぎとして現れることが明らかになった。また、電荷密度波でありながら格子が結合交代したドメイン (二量体化歪ドメイン) も量子揺らぎとして存在することがわかった。有限サイズスケーリングの結果、無限系に外挿しても無限に広いスピンパイエルズドメインは現れないが、有限幅のドメインを含む基底を対称操作させた無限個の状態が重ね合わさり、電子相

関や非断熱電子-格子相互作用が取り込まれることが示唆された。

本研究では、非断熱ResHF解に現れた2種類のドメインの特徴と関係性を明らかにするため、Löwdin-Feshbach分割法に基づく非直交CI解析も行った。これは、スピンパイエルドメインを持つ空間と、歪んだ電荷密度波ドメインを持つ空間を分割し、歪んだ電荷密度波ドメインがスピンパイエルドメインに及ぼす影響を明らかにするものである。解析の結果、スピンパイエルドメインは、幅が狭いとエネルギーの安定化に強く効くが、幅が広がると不安定化する量子揺らぎであることがわかった。一方、二量体化歪ドメインは、エネルギーの安定化に殆ど寄与しないが、幅が自由に広がる量子揺らぎであることがわかった。また、異なる幅を持つスピンパイエルドメイン基底間には、直接的な相互作用に加え、二量体化歪ドメイン基底を介した間接的な相互作用も生じることが明らかになった。量子揺らぎに関する以上の結果は、テラヘルツ光照射に対する反射率変化の初期応答において、格子歪の無いイオン性相ドメインに加え、二量体化したイオン性相ドメイン(スピンパイエルドメイン)も高速に生成し得ることを示唆する。このように、量子揺らぎの特徴と関係性を明らかにすることで、TTF-CAの中性相におけるイオン性相ドメインの高速ダイナミクスを考察した理論は、本研究が初めてである。

論文内容要旨 (英文)

2017年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学 専攻 物理学 分野

氏 名 渡邊 侑子



論 文 題 目 Nonadiabatic quantum fluctuations of spin-Peierls and dimerized domains in the one-dimensional charge-density-wave state

Quantum many-body effects reside in the broad field of physics and materials science. A body of research has investigated organic charge transfer (CT) complexes, which have a variety of electron-lattice phases due to cooperation or competition between electron interactions and electron-lattice interactions. These many-body interactions underlie various exotic phenomena, such as photoinduced phase transition and ultrafast changes in electronic states. The understanding of the many-body interactions is thus key to deepening of the CT complex research. However, it is still challenging to describe both the electron and the lattice states of organic CT complexes within a unified theoretical framework.

In this research, we use the non-adiabatic resonating Hartree-Fock (ResHF) method, in which a many-body wavefunction is generated by the superposition of the direct products of the Slater determinants and coherent states of phonons. This method enables one to accurately calculate the electron-electron and non-adiabatic electron-lattice interactions. By applying the ResHF method to the one-dimensional extended Hubbard model with a staggered site-diagonal potential and SSH-type electron-phonon coupling, we

clarify the ground state of the charge-density-wave (CDW) phase (neutral phase) of an organic CT complex, tetrathiafulvalene-*p*-chloranil (TTF-CA).

In the ResHF wavefunction, small spin-Peierls-type domains and large dimerized CDW domains appear in the dominant equidistant CDW state as quantum fluctuations. We analyze the natures of these different domains by means of Löwdin-Feshbach partitioning method. The spin-Peierls domains do not easily expand in the ground state, but notably contribute to the correlation energy. By contrast, the dimerized CDW domains can greatly expand, but it has little effect on the correlation energy. Furthermore, we demonstrate that the spin-Peierls domains with different widths can directly and indirectly interact. Interestingly, the indirect interference is mediated by the dimerized CDW domain states. These results indicate that in the initial response to light irradiation, not only the ionic domains having equidistant lattice but also dimerized ionic (spin-Peierls) domains can be generated instantly. Thus, the present research provides for the first time a clear picture of quantum fluctuations in the electron and (quantized) lattice structures of TTF-CA beyond the adiabatic approximation and gives a key idea about the fast dynamics of the ionic domains in the neutral phase of TTF-CA from the viewpoint of quantum fluctuations.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和2年 2月 10日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 富田憲一

副査 栗原正人

副査 北浦守

副査 安東秀峰

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 地球共生圏科学専攻・物理学分野	氏名 渡邊侑子
論文題目	一次元電荷密度波状態における二量体化歪とスピンパイエルズドメインによる非断熱量子揺らぎ	
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日 令和2年 1月 23日～ 令和2年 2月 3日
論文公聴会	令和2年 2月 3日	場 所 理学部13番教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日 令和2年 2月 3日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文では、電子間相互作用と電子格子相互作用の両方が物性に重要な寄与をするテトラチアフルバレン-クロアニル (TTF-CA) の基底状態を理論的に明らかにするとともに、光やテラヘルツ電場応答実験に対する考察を行った。

(第1章) 有機電荷移動錯体 TTF-CA は、81K 以下の低温では強誘電性を示し、テラヘルツ電場で分極の強さを高速に制御できることから注目されている。物理的には、TTF-CA が電子型強誘電体であることから、高速応答は単純に電荷移動によるもの理解できる。一方、81K 以上で TTF-CA は、電荷密度波 (CDW) 状態だが、光やテラヘルツ電場で強誘電ドメインが生成され誘電率が高速で変化することが実験的に指摘されている。本章ではこうした実験結果を紹介しながら、複雑で興味深い物理現象が現れている、TTF-CA における CDW 相基底状態の解明を目指すことを記している。

(第2章) TTF-CA と交代型ポテンシャルと Su-Schrieffer-Heeger 型電子格子相互作用を有した拡張ハバードモデルとの対応関係を明示し、赤外分光実験などから、パラメーターを決定している。

(第3章) スレーター行列式と格子のコヒーレント状態の直積を重ね合わせることで、断熱近似を超えた電子と格子の大振幅量子揺らぎを取り込める非断熱共鳴 Hartree-Fock 法について説明している。

(第4章) CDW 相基底状態には、強誘電状態であるスピンパイエルズ状態が量子揺らぎとして存在していることを明らかにした。また、結合交代した CDW 状態も揺らぎとして存在している。更に、これらの量子揺らぎの果たす役割と相互関係を非直交配置間相互作用法を用いて明らかにした。最後に、量子揺らぎに関する以上の結果が、光照射やテラヘルツ電場実験における反射率変化の初期応答において、格子歪の無いイオン性相ドメインに加え、二量体化したイオン性相ドメイン (スピンパイエルズドメイン) も高速に生成し得ることを示唆した。

(第5章) 全体のまとめが記述されている。

本論文の研究内容は、申請者を第1著者とする英文論文として、Physical Review B (100 巻 205205, 2019 年) に掲載されている。量子揺らぎの特徴と関係性を明らかにすることで、TTF-CA の CDW 相における強誘電ドメインの高速ダイナミクスを考察した理論は、本研究が初めてである。また、本論文は審査委員全員が閲読し、審査員全員一致で、審査基準も十分に満たし博士学位論文に値すると判断したため、合格と判定する。本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

学位論文を中心とし、一次元電子格子系の量子多体論についても口頭発表を行い、研究の質とプレゼンテーション能力を審査した。高度な専門知識に基づき研究背景・目的が正しく述べられ、序論、手法、結果、考察において論理的展開がなされ明確な結論へと導いた。口頭試問でも論理的な応答がなされ、高い専門知識と研究遂行能力が伺えディスカッション能力も十分備えていると判断され審査委員全員一致で合格と判定した。