

# 学位申請論文

新制
理
498
京大附函

遠藤 隆

# ルビー $R_1$ 線の均一幅と凍結核

遠藤 隆

## 目次

§ 1 序論	1
§ 2 ルビー $R_1$ 線の構造	3
§ 3 コヒーレントラマンビート分光	12
§ 4 過渡的ホールバーニング分光	30
§ 5 パワーブロードニング	65
§ 6 結論	75

## § 1 序論

緩和過程の研究は物性物理の最も重要な課題のひとつであり、様々な実験によって測定が行なわれてきた。しかし、その微視的機構については、あまり理解が進んでいない。

緩和というと、エネルギー緩和をさすことが多い。ところが、固体においては、一般に位相緩和時間 $T_2$ がエネルギー緩和時間 $T_1$ より短いため、原則として、位相緩和を無視してエネルギー緩和を論ずることはできない。したがって、緩和の微視的理論は位相緩和の微視的機構に関する理論を含むものでなければならない。

吸収線の均一幅はエネルギー緩和と位相緩和の両方に起因するが、通常固体ではエネルギー緩和は位相緩和よりずっと遅いので、均一幅は位相緩和を表わしていると考えてよい。従って、位相緩和の機構が一応均一幅の機構であるとみなすことになる。

なお均一幅とは何かという問題は重要な問題であり、本論の最後に議論する予定であるが、それまでは一応、均一幅をホールバーニングによって測定される線幅という意味に使うことにする。

ルビーは分光学の対象として古くから用いられてきたため、豊富なデータが集積されており、そのため様々な新しい分光法の試金石として利用されてきた。不均一広がりを持った系の均一幅を測定するには、いくつかの方法があるが、その中でも代表的なものは、エコー[1]、fluorescence line narrowing[2]、ホールバーニング[3]である。光領域での実験はルビー $R_1$ 線において初めて成功し、それ以来、均一幅に関しては、 $Pr^{3+} : LaF_3$ と並んで、最も詳しく研究されている試料である。しかし、ルビー $R_1$ 線の均一幅の機構については、いろいろな可能性が言われているものの、決定的な説明はまだなされていない。

ここでは一番簡単な場合として、(1)低温、(2)磁場中の(3)希薄なルビーについて考えることにする。条件(1)は熱的揺らぎ、特にスピン格子緩和を無視するためである。(2)はCrイオンの電子スピンのゼーマン準位の縮退を解くためである。(3)はCrイオン間の結合を無視するためである。この条件下ではルビーの均一幅はCrとAlの相互作用で決まっていると予想されるが、実験的には後述するようにCrに近接するAl核が凍結していることがわかっており、単純に近接Al核のフリップフロップによ

る局所磁場の揺らぎでは説明できないであろう。

この研究の目的はルビー  $R_1$  線の均一構造及び均一幅の分光学的測定を行ない、その結果を理論的に解析することによって、ルビー  $R_1$  線の緩和の微視的機構についての理解を得ることにある。

この論文は次のように構成される。

§ 2 では、まず分光学的構造（線構造）についての一般論を展開し、次にルビー  $R_1$  線の分光学的構造、特に  $Cr^{3+}$  イオンとそれに近接する  $Al$  核の間の *superhyperfine* 相互作用（*shf* 相互作用）による構造について述べる。

§ 3 では、*shf* 相互作用の各種パラメータの妥当性を調べるために行なったコヒーレントラマンビート分光の測定結果について述べ、それが  $Cr^{3+}$  イオンとそれに近接する 13 個の  $Al$  核の *shf* 相互作用によって、ほぼ説明できることを示す。

§ 4 では、高磁場では *shf* 構造として分離できたものが、低磁場では分離できず、あるいは高磁場でも高次の *shf* 構造は分離できず、均一幅として観測されることをホールバーニングの実験によって示す。更に、§ 3 でコヒーレントラマンビート分光の結果を理論的に説明するために行なった計算と同じ計算をホールバーニングの結果に対しても実行し、ホールバーニングの実験結果も *shf* 相互作用で説明できることを示す。

§ 5 では、§ 4 で用いた均一幅の模型がパワーブロードニングのような強い励起光の下での現象においてブロッホ方程式から予想されるのとは異なった結果を与えることを実験結果とともに示す。

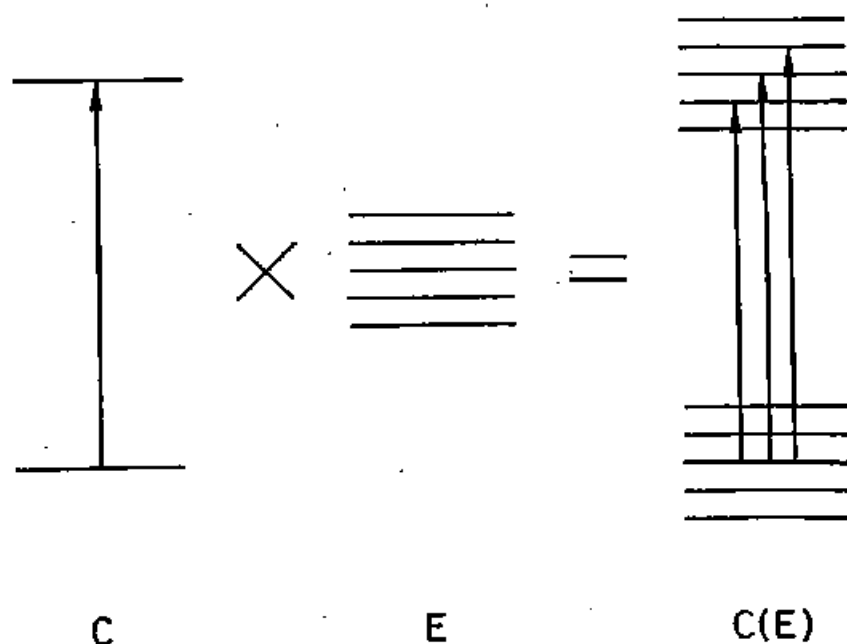
## § 2 ルビ- R<sub>1</sub>線の構造

### § 2 . 1 分光学的構造

ルビ- R<sub>1</sub>線の構造について述べる前に、分光学的構造の一般的定式化を試みる。

もし全系が二準位系なら、いかなる構造も、したがって幅も、ありえない。そこで多準位系を考えることになる。今、ある二準位系 C が、多準位系 E と結合することによって、全系 C(E) を作っているとする(図 2 . 1)。C を 中心系、E を 環境系 と呼ぶ。C(E) の構造で C の構造あるいは線幅を記述することになる。この場合、例えば光遷移は中心系 C において起こる。その光遷移(すなわち線)の構造あるいは幅を与えるのが環境系 E である。C(E) はふたつの manifold から成るので、この模型を two-manifold 模型 と言う。励起状態の manifold を 励起 manifold、基底状態のそれを 基底 manifold と言う。

図 2 . 1



中心系としては、二準位原子（分子、不純物イオン）、電子または核のスピン系を考える。以下では一応二準位原子を想定する。

環境系の多準位系としては、hyperfine または superhyperfine構造、あるいは光子系、フォノン系、マグノン系、核の振動や回転準位、各種励起の波数モード、座標、同位元素や異性体のラベルなどである。

全ハミルトニアンHは

$$H = H_c + V_E \quad (2.1.1)$$

で与えられる。ここで

$$H_c = \omega_c |e\rangle\langle e| \quad (2.1.2)$$

は自由な（Eと結合していないときの）Cのハミルトニアンである。 $\omega_c$ はCの光遷移周波数で、 $\hbar = 2\pi$ にとってある。以下も同様である。Cの光励起状態を $|e\rangle$ 、基底状態を $|g\rangle$ で表わす。

$V_E$ は簡単のため $|e\rangle$ と $|g\rangle$ の間の遷移要素を持たないとする。すると次の様に $V_E$ は $|g\rangle$ と $|e\rangle$ に作用する部分に分けることができる。

$$V_E = V_{Eg} |g\rangle\langle g| + V_{Ee} |e\rangle\langle e| \quad (2.1.3)$$

以下に Two-manifold 模型（TMM）の不均一及び均一構造についての定義を与える。

$V_{Eg} = V_{Ee}$ の場合、CとEは結合していない。

$V_{Eg} \neq V_{Ee}$ の場合、CとEは結合している。

$[V_{Eg}, V_{Ee}] = 0$ の場合、C(E)の構造は不均一構造である。

$[V_{Eg}, V_{Ee}] \neq 0$ の場合は、均一構造である。

不均一構造の特徴は、それが原理的には除去可能であるということである。これは、要するに不均一構造は広い意味の異性体シフトにほかならないということである。異性体の

ラベルが固定しているかぎり、あるいは固定している時間領域では、異性体を分離することが原理的には可能であり、その結果、異性体シフトした線構造を分離することができるのである。

不均一構造の具体例としては、同位体シフト、(狭い意味の)異性体シフト、ドップラーシフト、外場、結晶場、双極子場や四重極子場によるシュタルクシフトやゼーマンシフト、スピンスピン相互作用によるシフトを挙げることができる。これらはすべて、同位体分離、異性体分離、原子分子線の利用、ラムディップやホールバーニングによって除去できる。但しこれらの方法は、異性体ラベルの固定が前提になっている。例えば、異性体ラベルとしての原子の速度が変化すればラムディップやホールバーニングによる分離はできない。不均一構造を与える電場や磁場が変化すれば、やはりホールバーニングは利用できない。これはスペクトル拡散をもたらすであろう。しかしスペクトル拡散があっても、スペクトル拡散がおこる時間に比べて短い時間領域では、異性体ラベルはなお意味を持つので、不均一構造として分離することは可能である。

不均一構造によってCの遷移はいくつかの線に分かれるであろう。(もし分かれなければ、 $V_{\alpha\alpha} = V_{\beta\beta}$ の場合に相当するので、構造は無いことになる。) その線を側帯線(side line)と呼ぶ。

不均一構造の側帯線が稠密なとき、不均一拡がり、あるいは不均一幅と呼ぶ。

不均一構造がないとき、あるいはそれを除去したとき、なお構造が残っていることがある。それが均一構造である。

$[V_{\alpha\alpha}, V_{\beta\beta}] \neq 0$  のとき、励起 manifold と基底 manifold は同時には対角化できない。そのため、光遷移は分枝をもつことになる。その結果、やはり側帯線を生ずるが、これは除去できない。その理由は、異性体ラベルを付けても、遷移によって混同されるからである。やはり側帯線が稠密であるとき、均一拡がりあるいは均一幅と呼ぶことにする。

別のいいかたをすれば、不均一構造(幅)があっても、励起状態と基底状態のエネルギーを同時に正確に決めることができるのに対して、均一構造(幅)はそれができないということである。

この均一幅の定義が従来の概念と一致するかどうかは後で議論する。

均一幅は時間領域ではなんらかの緩和過程と結びついている。緩和過程は大きく分けて、縦緩和(エネルギー緩和)と横緩和(位相緩和)がある。それぞれ密度行列の対角成

分と非対角成分の緩和に対応する。しかし、それ故、表現の基底ベクトルのとりかたに依存することになる。普通、縮退がなければ、エネルギー固有状態を基底ベクトルにとるので、エネルギー緩和と縦緩和（対角成分の緩和）は一致する。また位相緩和は横緩和（非対角成分の緩和）と言ってよい。

先述の模型、すなわち two-manifold 模型（TM模型）では、縦緩和は manifold 中での緩和（intra-manifold relaxation）、横緩和は manifold 間の緩和（inter-manifold relaxation）ということになる。

縦緩和の例としては、自然放出やスピンスピン緩和がある。自然放出では、二準位原子と真空の輻射場モードのうちほぼ原子に共鳴するモードがそれぞれ C と E である。原子の励起状態とそのモードがほぼ縮退しており、その間の結合が自然放出をもたらす。つまり、エネルギー緩和とは、同一 manifold 内のエネルギーの移動である。全系 C (E) のエネルギーは保存される。スピンスピン緩和も同様であって、スピンのフリップフロップもほぼ縮退した準位間の結合によって起こる。スピンスピン緩和を横緩和と称することがあるが、むしろこれは縦緩和であって、横緩和とは区別しなければならない。

なお TMM では環境系 E というものを考えたが、もっと一般的に、遷移分枝の周波数分布の幅を均一幅、その中心周波数分布の幅を不均一幅を定義してもよい。この場合は C と E に分けることができないような多準位系にも適用することができるが、「線」の意味が曖昧になってしまう。TMM では「線」すなわち「(光)遷移」は中心系 C の二準位間のみ関係し、議論するのはその幅あるいは構造であるから、「線」の意味は明らかである。中心系 C が多準位系である場合は含まれていないが、「線」というのは本来二準位に関する概念であるから、模型を単純化するために C を二準位と仮定することは適当である。なお光遷移に分枝がある場合のエコー、蛍光及び吸収については Skinner らが既に定式化している [57] が、均一幅との関係は明確にされていない。特に均一幅は基底状態と励起状態のエネルギーを同時に決めることができないという一種の不確定性関係に起因しているということは TMM によって初めて明確になる。



## § 2 . 2 SUPERHYPERFINE 構造

Two-manifold model (TMM) はハミルトニアンから均一幅を導出する理論である。従ってTMMによってルビー  $R_1$  線の均一幅を導くためには、ルビー  $R_1$  線のハミルトニアンがわからなければならない。ルビーは分光学の試料としては最もよく研究されているもののひとつであり、ハミルトニアンに関してはかなり詳しくわかっている。

均一幅は  $Cr-A_1$  間の superhyperfine (shf) 相互作用が原因であるといわれていた [4]。しかし  $A_1$  核の揺らぎ (random flip flop) が原因とは思われない。その理由は shf 相互作用によって  $Cr$  の周りの  $A_1$  核 (以下凍結核 [5] という) は共鳴周波数がシフトしており、バルクの  $A_1$  核との相互反転 (flip-flop) が禁止されているためである。後で出てくるように、不純物イオン常磁性固体における凍結核の形成はルビーにおいて初めて観測された [6]。これは高磁場での測定結果であるが、低磁場においても同様の結果が得られた。

TMMでは揺らぎ (stochastic force) を仮定しない。この論文の目的は、ルビー  $R_1$  線の均一幅を shf 相互作用によって、揺らぎを仮定することなく、説明することにある。同様の議論は分子内緩和の理論でもおこなわれている [7]。

$Cr$  イオンはその周りの  $A_1$  核と強く結合しているが、特に最近接の 13 個の  $A_1$  核との shf 相互作用が強い [8]。従って凍結核はこの 13 個の  $A_1$  核から構成されていると考えることにする。

スピンハミルトニアンは次の様に表わすことができる [9]。

$$H_s = H_{s0} + \sum_k V_{sk} \quad (2.2.1)$$

$$H_a = H_{a0} + \sum_k V_{ak} \quad (2.2.2)$$

ここで添字の  $g$  と  $e$  はそれぞれルビー  $R_1$  線の基底状態  $^4A_1$  と励起状態  $^2E$  ( $^2E$ ) を表わす。また  $k$  は 1 から 13 までの  $A_1$  核を指定する添字である。

更に第一項は次の様に書くことができる。

$$H_{11} = g_1 \beta H_z S_z + D (S_z^2 - S(S+1)/3) \quad (2.2.3)$$

$$H_{10} = g_1 \beta H_z S_z \quad (2.2.4)$$

ルビ-R<sub>1</sub>線の基底状態 <sup>1</sup>A<sub>1</sub> と励起状態 E (<sup>1</sup>E) に対しては S はそれぞれ 3/2 と 1/2 である。磁場が結晶軸 (c-軸) 方向にかかっている、電子スピン状態の混合は無視できる場合を考えているので、S<sub>x</sub> や S<sub>y</sub> を含む項は無視する。これは磁場が c-軸に平行でない場合や s h f 相互作用の大きさが電子スピンのゼーマン効果に比べて無視できなくなると妥当性を失う。

s h f 相互作用は次の様に分解できる。

$$V_{1k} = V_{1k}^A + V_{1k}^B + V_k^2 + V_{1k}^Q \quad (2.2.5)$$

$$V_{1k} = V_{1k}^A + V_{1k}^B + V_k^2 + V_{1k}^Q \quad (2.2.6)$$

ここで

$$V_{1k}^A = A_{1k} S_z I_{kz} \quad (2.2.7)$$

$$V_{1k}^B = A_{1k} S_z I_{kz} \quad (2.2.8)$$

$$V_{1k}^B = B_{1k} S_z I_{kz} (3\cos^2\theta_k - 1) / r_k^3 + (3/2) \cdot B_{1k} S_z \cos\theta_k \sin\theta_k (\exp(-i\phi_k) I_{k+} + \exp(i\phi_k) I_{k-}) / r_k^3 \quad (2.2.9)$$

$$V_{1k}^B = B_{1k} S_z I_{kz} (3\cos^2\theta_k - 1) / r_k^3 + (3/2) \cdot B_{1k} S_z \cos\theta_k \sin\theta_k (\exp(-i\phi_k) I_{k+} + \exp(i\phi_k) I_{k-}) / r_k^3 \quad (2.2.10)$$

$$V_k^2 = -\gamma H_z I_{kz} \quad (2.2.11)$$

$$V_{1k}^Q = Q_{1k} R_{1k} (I_{kz}^2 + (1/3) \eta_{1k} (I_{k1}^2 - I_{k2}^2)) R_{1k}^+ \quad (2.2.12)$$

$$V_{kk}^0 = Q_{kk} R_{kk} (I_{kz}^2 + (1/3) \eta_{kk} (I_{k1}^2 - I_{k2}^2)) R_{kk}^{\dagger} \quad (2.2.13)$$

$$R_{kk} = \exp(-i\theta_{k1} I_{k1}) \exp(-i\theta_{k2} I_{k2}) \exp(-i\theta_{k3} I_{k3}) \quad (2.2.14)$$

$$R_{kk} = \exp(-i\theta_{k1} I_{k1}) \exp(-i\theta_{k2} I_{k2}) \exp(-i\theta_{k3} I_{k3}) \quad (2.2.15)$$

$$I_{k1} = I_{kx} \cos \phi_k + I_{ky} \sin \phi_k \quad (2.2.16)$$

$$I_{k2} = -I_{kx} \sin \phi_k + I_{ky} \cos \phi_k \quad (2.2.17)$$

$$\tan \phi_k = y_k/x_k \quad (2.2.18)$$

である。\$I\_{kx}\$、\$I\_{ky}\$、\$I\_{kz}\$は\$k\$番目の核スピンの演算子である。

\$s\$ h f相互作用の各パラメータは表1~3にまとめておく。このパラメータはENDOR(電子核スピン二重共鳴)[10]、PENDOR(光エコー核スピン二重共鳴)[11]、エコー変調[12]及びコヒーレントラマンビート分光[13]によって求められたり、比較されたりしたものである。この\$s\$ h f相互作用のパラメータは完全に実験結果を説明するわけではなく、将来より高分解能の分光が行なわれれば訂正される可能性がある。しかし概ね実験結果をよく説明するのでここではこのパラメータを採用する。

もし\$V\_{kk}\$および\$V\_{kk}\$が\$I\_{k+}\$あるいは\$I\_{k-}\$を含まなければ、副準位は\$I\_{kz}\$の期待値で表示することができる。基底副準位及び励起副準位をそれぞれ

$$|g\rangle \otimes |g, m_1, m_2, \dots, m_{1s}\rangle = |g\rangle \otimes |g, m\rangle \quad (2.2.19)$$

$$|e\rangle \otimes |e, m_1, m_2, \dots, m_{1s}\rangle = |e\rangle \otimes |e, m\rangle \quad (2.2.20)$$

で表わす。ここで\$m\$は順序対\$(m\_1, m\_2, \dots, m\_{1s})\$を表わし、\$m\_k\$は\$-5/2\$から\$+5/2\$までの\$I\_{kz}\$の期待値をとる。

もし副準位間隔が\$s\$ h f相互作用よりも大きければ\$s\$ h f相互作用による状態混合はお

こらない。いいかえれば  $V_{s_1}$  と  $V_{s_2}$  がほぼ交換可能になる。この場合は  $s \ h \ f$  相互作用による均一幅は小さくなり、別の機構が均一幅の主要な原因になるであろう。

ある程度磁場が低くなると  $V_{s_1}$  と  $V_{s_2}$  によって副準位間に状態混合がおこる。この場合、もはや  $m_s$  は  $I_{s_z}$  の期待値には対応しないで、単なる固有状態を区別するラベルにすぎない。

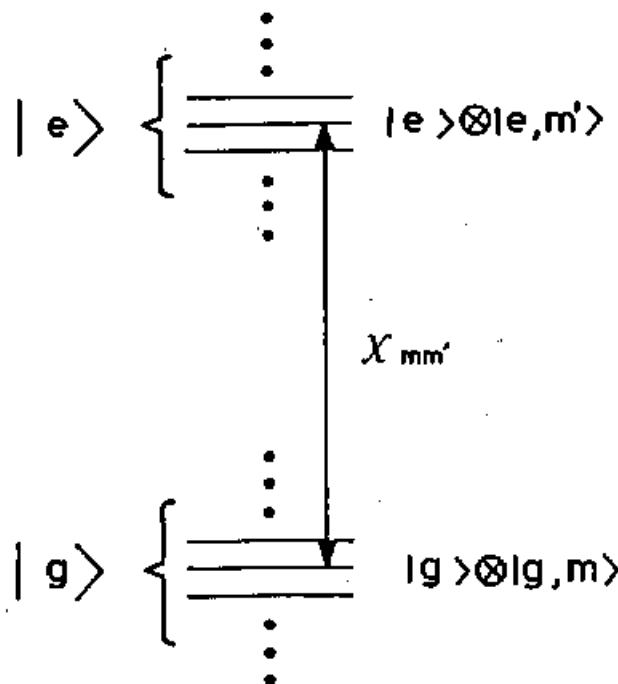
副準位  $|g\rangle \otimes |g, m\rangle$  と  $|e\rangle \otimes |e, m'\rangle$  の間の光遷移確率振幅  $\chi_{mm'}$  は

$$\begin{aligned} \chi_{mm'} &= \langle e, m' | \otimes \langle e | V_r | g \rangle \otimes |g, m\rangle \\ &= \langle e | V_r | g \rangle \langle e, m' | g, m \rangle \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

で与えられる。ここで  $\chi = \langle e | V_r | g \rangle$  はルビ- $R_1$  線の関与する遷移の光遷移確率振幅すなわちラビ周波数である。

二準位中心系 (Cr イオン) と多準位環境系 (凍結核) は図 2.2 のように two-manifold 系 (TMS) を作る。

図 2.2



後でコヒーレントラマンビートの実験で求めたTMSの副準位線構造を基底状態と励起状態の副準位の固有値の差と光遷移確率振幅によって説明する。更にホールバーニングの実験結果も同じ模型で説明する。

## § 3 コヒーレントラマンビート分光

ここでは、まず s h f 相互作用のパラメータを実験と比較するために行なったコヒーレントラマンビート分光の原理と実験方法、結果及び解析について述べる。

### § 3 . 1 コヒーレントラマンビート

✓ コヒーレントラマンビートは Shoemaker と Brewer [14] によって観測され、Brewer と Hahn [15] によって理論的に解析された。後に Leite ら [16] によって理論が拡張された。また Van Stryland と Shoemaker [17] によって、過渡的章動の効果によるコヒーレントラマンビート変調を観測している。以上の実験は気体について行なわれた。固体ではルビーを用いて行なわれた [13]。コヒーレントラマンビートは原理的には量子ビート [18] やラマンヘテロダインビート [19] と同じものであり、副準位間のコヒーレンスによる光散乱である。これらの方法はいずれも不均一幅によらない高分解能分光や副準位間のコヒーレンスの緩和時間の測定に適した分光法である。

図 3 . 1 のような三準位系を考える。これは図 2 . 2 のふたつの manifold の一部をとりだしたものに相当する。

s h f 相互作用による構造は s h f 相互作用が均一構造の定義を満たすときに生ずる。

s h f 相互作用によって遷移分枝が許容され、ひとつの準位、例えば  $|3\rangle$  に複数の副準位、例えば  $|1\rangle$  と  $|2\rangle$  が光遷移で結ばれるとする。そこで  $|1\rangle$  と  $|2\rangle$  の間にコヒーレンスを与えれば、一方の遷移、例えば  $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$  を励起すると、コヒーレントラマン過程によってコヒーレントラマンビートが観測されることになる。このようにコヒーレントラマンビート分光はふたつの過程、すなわち「準備段階」と「検出段階」にわかれる。

### § 3 . 2 R F シュタルク変調

副単位間にコヒーレンスを生成する方法としては、 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間をコヒーレントな励起を行なうか、相対的な位相がコヒーレントであるふたつの光(レーザー光)を照射すればよい。しかしルビー $R_1$ 線の場合は、線形シュタルク効果[20]があるので、シュタルク電場にRF変調をかけることで、もっと簡単にコヒーレンスを生成することができる。そこでまずRFシュタルク変調の効果について議論し、それに関する実験について述べる。

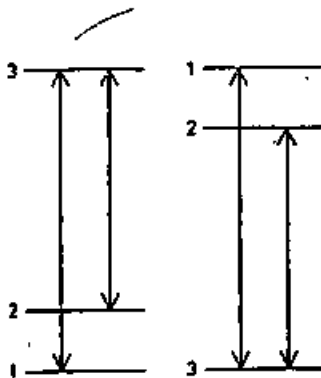
図3.2に示すように、RF発振器(周波数 $\Omega$ )の出力電場をシュタルク電場として試料のルビーのc軸方向にかけ、レーザー光(周波数 $\Omega_L$ )を照射すると、周波数 $\Omega_L \pm n\Omega$ ( $n$ は整数)の非弾性光散乱が観測される。光検出器で、入射光と散乱光を同時に検出すると、光ヘテロダイナミクス(周波数 $n\Omega$ )が観測される。

シュタルク電場はルビー $R_1$ 線の遷移周波数を $\Delta\omega$ だけシフトさせる。但し

$$\Delta\omega = p\Omega\cos\Omega t \quad (3.1)$$

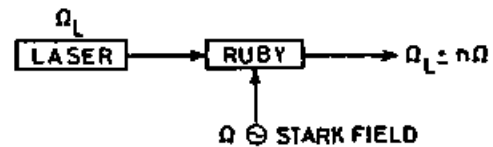
である。ここで $p$ は変調指数(modulation index)である。

図 3 . 1



A three-level atomic system and the transitions relevant to the coherent Raman process. Levels 1 and 2 are sub-levels of the ground or excited state.

図 3 . 2



The scheme of coherent light scattering from ruby in an rf Stark field.  $\Omega_L$ ,  $\Omega$  and  $\Omega_L \pm n\Omega$  are the frequencies of the laser, the Stark field and the scattered light.

試料の線形吸収では透過光の変調は説明できない。なぜなら $\Omega$ も $p\Omega$ もともにルビ-  
 $R_1$ 線の不均一幅よりもずっと小さいからである。

もし光学的ホールがルビ- $R_1$ 線の不均一幅のなかに掘られるならば、透過光の変調、  
 すなわちコヒーレント光散乱が観測されると思われるが、そのホールが対称的であれば、  
 透過光強度は $|\Delta\omega|$ にのみ依存するから、奇数次( $n = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ )  
 の散乱光は出てこないことになる。

以下に示すようにRFシュタルク変調の効果を通渡現象としてとらえれば、この散乱が  
 説明できる。

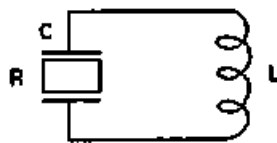
図3.3に示すように、二準位系 $R$ とそれと結合するLC回路を考える。(  $R$ を中心系  
 と考え、LC回路を環境系とみなせば、実はLC回路による均一構造を考えることに相当  
 する)

全ハミルトニアン $H$ は

$$H = H_R + H_{LC} + V_S \quad (3.2)$$

となる。ここで

図3.3



The theoretical model depicting the situation that a  
 two-level atomic system  $R$  is subjected to the rf Stark field  
 with frequency  $\Omega = 1/\sqrt{LC}$ .



$$H_s = \Omega_s |e\rangle\langle e| \quad (3.3)$$

$$H_{1c} = \Omega (a^\dagger a + \frac{1}{2}) - (N+1)\Omega \quad (3.4)$$

$$V_s = DE |e\rangle\langle e| \quad (3.5)$$

である。但し

$\Omega_s$  は R の光遷移周波数であり、

$$\Omega = (LC)^{-1/2} \quad (3.6)$$

$$a = (\Omega L q + i p) \cdot (2\Omega L)^{-1/2} \quad (3.7)$$

$$a^\dagger = (\Omega L q - i p) \cdot (2\Omega L)^{-1/2} \quad (3.8)$$

である。q はコンデンサ C に蓄えられた電気量に対応する演算子で、p はその共役演算子である。N をある大きな自然数として、周波数  $\Omega$  の光子数  $n + N$  ( $|n| \ll N$ ) の状態を  $|n\rangle$  で表わす。式 (3.5) の D はシュタルク効果の係数で、E は電場であり、コンデンサの極板間隔を d とすると  $q/dC$  で与えられる。一般性を失うことなく、シュタルク効果は励起状態にのみあると考える。暫くは励起状態について考えることにして、 $|e\rangle$  は省略する。

対角化すべきハミルトニアンは

$$H_s = \Omega a^\dagger a - A(a^\dagger + a) - N\Omega \quad (3.9)$$

である。但し

$$A = -(D/\Omega) \cdot (\Omega/2C)^{1/2} \quad (3.10)$$

もしシュタルク電場がなければ、すなわち  $A = 0$  ならば、 $|n\rangle$  は  $H_0$  の固有状態であって、次の式を満たす。

$$H_0 |n\rangle = n\Omega |n\rangle \quad (3.11)$$

もしシュタルク電場があれば、すなわち  $A \neq 0$  ならば、ハミルトニアンは

$$H_0 = \sum_n \{ n\Omega |n\rangle\langle n| - \frac{1}{2} p\Omega (|n+1\rangle\langle n| + |n-1\rangle\langle n|) \} \quad (3.12)$$

と表わすことができる。ここで  $p\Omega = 2N^{1/2}A$  で、 $N+n$  は  $n$  が  $N$  に比べて十分小さいとして  $N$  でおきかえた。次の状態を考える。

$$|*n\rangle = \sum_m J_m(p) |n+m\rangle \quad (3.13)$$

ここで  $J_m$  は  $m$  次の第一種ベッセル関数である。この状態に  $H_0$  を作用させると、

$$H_0 |*n\rangle = n\Omega |*n\rangle \quad (3.14)$$

となることが、次の関係式よりわかる。

$$J_{m-1}(p) + J_{m+1}(p) = (2m/p) J_m(p) \quad (3.15)$$

すなわち  $|*n\rangle$  は  $H_0$  の固有状態であり、その固有値は  $n\Omega$  である。規格化条件が満たされていることは、次の式からわかる。

$$\sum_m J_m(p)^2 = 1 \quad (3.16)$$

もし変調指数  $p$  が 1 より小さいときは、 $|*n\rangle$  は  $|n\rangle$  及び  $|n \pm 1\rangle$  から成る。 $p$  が 1 より大きくても、式(3.13)の  $|m|$  はせいぜい  $p$  程度である。従って、 $p$  が余

り大きくなければ、 $N+m$ を $N$ でおきかえることは許される。

次にコヒーレント光による励起を考える。輻射場との相互作用 $V_r$ は

$$V_r = \frac{1}{2} \chi |e\rangle \langle g| + h.c. \quad (3.17)$$

と表わすことができる。 $|g\rangle \otimes |0\rangle$ と $|e\rangle \otimes |*n\rangle$ の間の光遷移確率振幅 $\chi_n$ は

$$\chi_n = \langle *n | \otimes \langle e | V_r | g \rangle \otimes | 0 \rangle \quad (3.18)$$

で与えられ、式(3.13)より、

$$\chi_n = \frac{1}{2} \chi J_{-n}(p) \quad (3.19)$$

となる。なお一般性を失うことなく、基底状態の副準位は $|0\rangle$ としてよい。

式(3.13)はシュタルク効果による変調が周波数変調と対応していることを示している。

次にRFシュタルク変調によってコヒーレント光散乱が生ずる条件を調べてみよう。

もしシュタルク効果がなければ、輻射場との結合は前に述べたように不均一構造を与えるのみであって、許容される遷移は $|g\rangle \otimes |0\rangle \leftrightarrow |e\rangle \otimes |0\rangle$ のみである。従ってコヒーレント光散乱は生じない。

シュタルク効果があっても不均一幅のために以下に示すようにやはりコヒーレント光散乱は生じない。Rの中心共鳴周波数からのずれ $\Delta = -m\Omega$ のバケツは、

$|g\rangle \otimes |0\rangle$ と $|e\rangle \otimes |*m\rangle$ の間が共鳴的に励起される。もともと基底副準位 $|g\rangle \otimes |0\rangle$ と $|g\rangle \otimes |-n\rangle$ の間にはLC回路のコヒーレンスに起因する副準位間コヒーレンスがあるので、コヒーレントラマン過程によって、 $|e\rangle \otimes |*m\rangle \leftrightarrow |g\rangle \otimes |-n\rangle$ のコヒーレンスが誘導され、コヒーレント光が放出される。

そのコヒーレントラマンビートの周波数は $n\Omega$ で、振幅は $\chi_n \chi_{n+m}$ に比例する。しかし不均一に広がったRからの散乱は

$$\sum_n \chi_n \chi_{n+m} = \sum_n J_n(p) J_{n+m}(p) = 0 \quad (3.20)$$

に比例し、結局コヒーレントラマンビートは観測されないことになる。

ところがRの不均一幅の中に光学的ホールを掘ると、次のA<sub>0</sub>で相対的な振幅が表わされるようなコヒーレントラマンビートが観測されることになる。

$$A_0 = \sum_n (1 - h_n) \chi_n \chi_{n+1} = \sum_n h_n J_n(p) J_{n+1}(p) \quad (3.21)$$

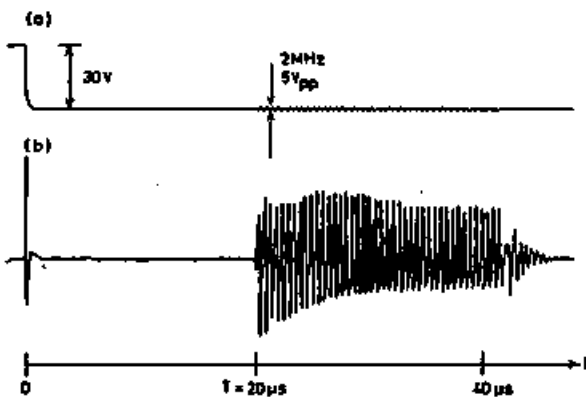
ここでh<sub>n</sub>は $\Delta = -m\Omega$ のバケットに掘ったホールの深さである。

実験では図3.4(a)に示すようなシュタルク電場をかけた。時間間隔t = 0 ~ T = 20 μsの間は変調をかけていないので、レーザー光と共鳴するバケットにホールを準備したことになる。初めはh<sub>0</sub> >> h<sub>n</sub> (n ≠ 0)なので

$$A_0 = h_0 J_0(p) J_1(p) \quad (3.22)$$

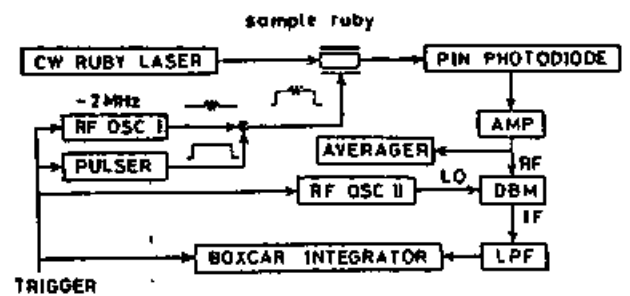
と表わすことができる。

図 3 . 4



(a) Shape of the Stark field applied to the sample. (b) Modulated transmission obtained by the rf Stark field in (a).

図 3 . 5



Experimental setup. RF OSC. I supplies an rf Stark field with frequency  $\Omega$  (in this case  $\Omega/2\pi = 2$  MHz) and RF OSC. II does a reference for the phase sensitive detection by using a double balanced mixer. A signal in the time domain is averaged by using a signal averager and a signal in the frequency domain is averaged by using a boxcar integrator.

このようにホールの存在下でのコヒーレント過渡現象を考えることによって、問題のコヒーレント光散乱を説明することができる。

実験のブロック図を図 3.5 に示す。

磁場  $5.7 \text{ kOe}$  を  $c$  軸方向にかけ、 $(\frac{1}{2})^4 A_z \leftrightarrow (\frac{1}{2})^4 E (\frac{1}{2} E)$  遷移について実験した結果を図 3.4 (b) に示す。

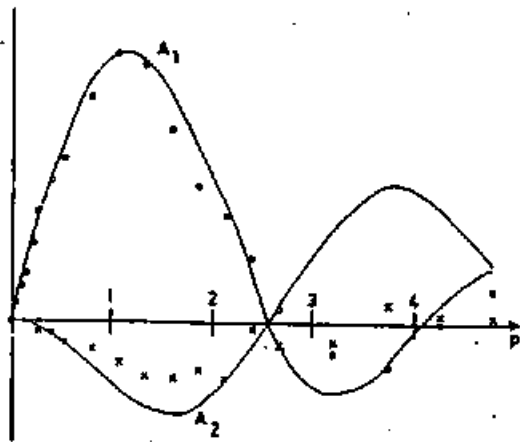
周波数  $\Omega$ 、 $2\Omega$  の成分  $A_1$ 、 $A_2$  を位相検波 [21] によって求めた結果を図 3.6 に示す。実線は式 (3.22) による計算結果を示す。両者はほぼ一致している。

さて次に図 3.1 のような三準位系に RF シュタルク変調をかけるとどうなるか考えることにする。

RF 光子を着た図 3.7 のような三準位系を考える。ここで  $|g_1\rangle$ 、 $|g_2\rangle$  は基底副準位である。副準位間隔を  $\omega_{21}$  とする。準備段階では、もし  $\Omega = \omega_{21}$  ならば、レーザー光によって  $|g_1\rangle \otimes |0\rangle \leftrightarrow |e\rangle \otimes |*0\rangle$  と  $|g_2\rangle \otimes |0\rangle \leftrightarrow |e\rangle \otimes |*0\rangle$  がともに励起される。そのためもともと基底副準位  $|g_1\rangle \otimes |0\rangle$  と  $|g_2\rangle \otimes |0\rangle$  の間には LC 回路のコヒーレンスに起因する副準位間コヒーレンス (1) があるので、コヒーレントラマン過程によって、 $|g_2\rangle \otimes |-1\rangle \leftrightarrow |g_1\rangle \otimes |-1\rangle$  のコヒーレンス (2) が誘導される。このコヒーレンス (2) は副準位  $|g_1\rangle$  と  $|g_2\rangle$  の間のコヒーレンスである。いかえれば RF 光子系との結合によって、LC 回路のコヒーレンスを原子系に転送することができるということである。

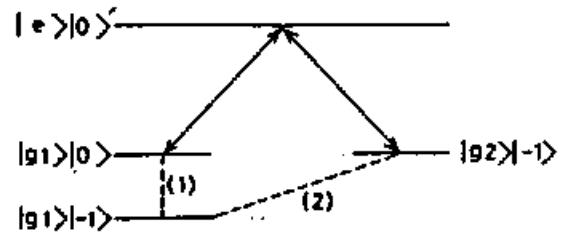
このようにして RF シュタルク変調下の光励起によって副準位間コヒーレンスを準備することができる。

图 3 . 6



$A_1$  and  $A_2$  are relative amplitude of the scattered light of frequencies  $\Omega$  and  $2\Omega$ , respectively.  $p$  is the modulation index defined as (the maximum frequency shift by the Stark effect)/(the modulation frequency  $\Omega$ ).

图 3 . 7



A laser field excites  $|g_1\rangle|0\rangle$  and  $|g_2\rangle|-1\rangle$  to  $|e\rangle|0\rangle$  (arrows) and transfers the coherence (dotted line (1)) in the rf Stark field to atomic sublevels  $|g_1\rangle$  and  $|g_2\rangle$ . The coherence thus generated (dotted line (2)) gives coherent Raman beats.

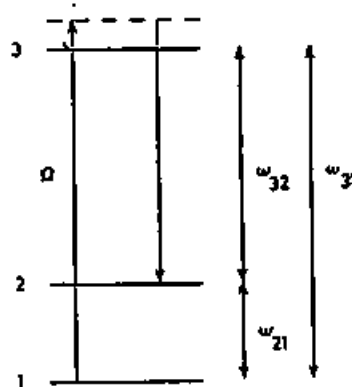
### § 3 . 3 不均一幅の効果

コヒーレントラマンビートは励起光による章動によって変調を受ける [ 17 ] と言われているが、不均一幅の効果を考えて、その変調は消されることがわかる [ 22 ]。そのためプローブ光が強くても、ある条件下ではコヒーレントラマンビート分光は高分解能分光として使えるということがわかる。

図 3 . 8 に示すような三準位系を考える。準位  $| 3 \rangle$  にのみ不均一幅があると仮定し、 $\omega_{31}$  には不均一幅は無いとする。準備段階で副準位  $| 1 \rangle$ 、 $| 2 \rangle$  間にコヒーレンス  $\rho_{12}$  を作ったとする。コヒーレンス  $\rho_{12}$  は一般に  $\Delta$  に依存する。但し  $\Delta$  は準位  $| 3 \rangle$  の不均一分布におけるラベルであって、プローブ光からの非共鳴周波数である。

検出段階におけるラマン散乱過程の解析は密度行列  $\rho$  の運動方程式を用いて行なう。回転波近似によって次の方程式を得る。

図 3 . 8



.. A three-level system relevant to the coherent Raman process. The sublevel coherence is prepared between levels 1 and 2. Raman scatterings are stimulated by the probe laser with frequency  $\Omega$ .

$$d \rho_{22} / dt = i (\Delta + \omega_{21}) \rho_{22} + i (\chi / 2) \rho_{12} \quad (3.23)$$

$$d \rho_{11} / dt = i \omega_{21} \rho_{12} + i (\chi / 2) \rho_{22} \quad (3.24)$$

他の密度行列の要素は関与しないので省略した。

初期条件  $\rho_{22} = 0$  かつ  $\rho_{12} = G(\Delta)$  のもとで式 (3.23) 及び (3.24) を解いて、

$$\rho_{22} = G(\Delta) (i \chi / \beta) \exp(\frac{1}{2} i (\Delta + 2 \omega_{21}) t) \sin \frac{1}{2} \beta t \quad (3.25)$$

を得る。ここで

$$\beta = (\Delta^2 + \chi^2)^{1/2} \quad (3.26)$$

である。全体からの散乱光は次の様に不均一幅で平均しなければならない。

$$\langle \rho_{22} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{22} d\Delta \quad (3.27)$$

但し不均一幅は平坦で十分広いと仮定した。積分を実行すると

$$\langle \rho_{22} \rangle = i \chi \exp(i \omega_{21} t) I(t) \quad (3.28)$$

となる。ここで

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\Delta) \beta^{-1} \exp(\frac{1}{2} i \Delta t) \sin \frac{1}{2} \beta t d\Delta \quad (3.29)$$



である。この  $I(t)$  またはそのフーリエ変換  $g(\omega)$  がコヒーレントラマンビートの特徴を表わす量である。

$g(\omega)$  は係数を除いて

$$g(\omega) = \omega^{-1} G(\omega - \frac{1}{4} \chi^2 \omega^{-1}) \quad (3.30)$$

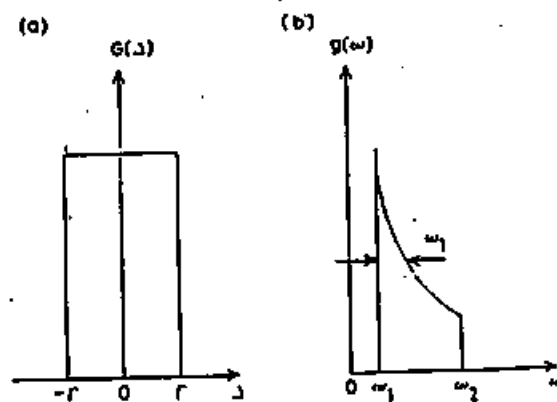
となる。 $G(\Delta)$  として図 3.9 (a) のような関数、すなわち

$$\begin{aligned} G(\Delta) &= 1 \quad (|\Delta| \leq \Gamma) \\ &= 0 \quad (|\Delta| > \Gamma) \end{aligned} \quad (3.31)$$

を仮定すると

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \omega^{-1} \quad (\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2) \\ &= 0 \quad (\omega \leq \omega_1 \text{ または } \omega_2 \leq \omega) \end{aligned} \quad (3.32)$$

図 3.9



(a) Sublevel coherence  $\rho_{12}$  prepared in the preparative stage. A simple rectangular distribution as a function of  $\Delta$  is assumed.  $\Gamma$  is a measure of excitation bandwidth. (b) Frequency spectrum of CRB obtained from  $G(\Delta)$  given in (a). The spectrum is shifted from  $\omega_{21}$  by  $\omega_1$  and has a width  $\omega_1$ .

となる。ここで

$$\omega_1 = \frac{1}{2} \{ (\Gamma^2 + \chi^2)^{1/2} - \Gamma \} \quad (3.33)$$

$$\omega_2 = \frac{1}{2} \{ (\Gamma^2 + \chi^2)^{1/2} + \Gamma \} \quad (3.34)$$

である。このスペクトルを図3.9(b)に示す。

もし $\Gamma \gg \chi$ ならば、 $\omega_2$ は0にちかづく。 $\omega_1$ はACシュタルク効果によるスペクトルのシフト及び半値半幅に対応するから、 $\Gamma$ さえ大きくすればプローブ光の励起による章動の影響、すなわちACシュタルク効果及びパワーブロードニングが避けられることになるのである。

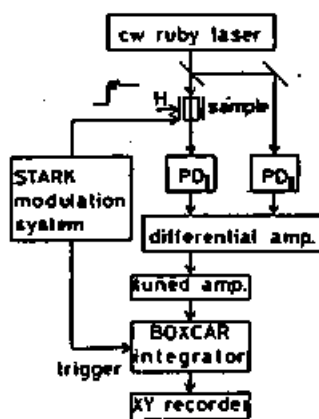
### § 3 . 4 実験及び結果

コヒーレントラマンビートは準備段階と検出段階の二段階からなることを前に述べた。準備段階では副単位  $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$  間にコヒーレンスを準備する。(図 3 . 1 参照) この方法としては § 3 . 2 で述べたように、RF シュタルク変調によって、 $|1\rangle$  と  $|2\rangle$  の RF 光子結合状態が縮退するようにして、 $|1\rangle$  と  $|3\rangle$ 、及び  $|2\rangle$  と  $|3\rangle$  の二重励起によって  $|1\rangle$  と  $|2\rangle$  の間にコヒーレンスを生成する。もっと簡単な表現をすると、RF シュタルク変調を光励起状態の変調ではなく、レーザー光の周波数の変調とみなしても多くの場合等価であるから、周波数変調されたレーザー光のふたつの側帯波が  $|1\rangle$  と  $|3\rangle$ 、及び  $|2\rangle$  と  $|3\rangle$  に共鳴し、それによる二重励起が  $|1\rangle$  と  $|2\rangle$  の間にコヒーレンスを生成するということができる。

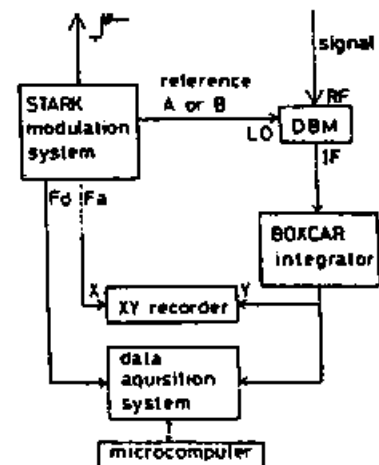
検出段階では、準備段階で用意した  $\rho_{12}$  によるプローブレーザー光、例えば  $|1\rangle$  と  $|3\rangle$  の間の励起、の非弾性散乱、すなわち  $\rho_{12}$  の生成、を観測することになる。これについては § 3 . 3 で論じた。

実験装置及びその配置を図 3 . 1 0 に示す。

図 3 . 1 0



Block diagram of the experimental setup. Stark modulation system involves equipments necessary for producing various shapes of Stark field and timing. PD means photo diode.



The apparatus used for the phase sensitive detection (PSD) of coherent Raman beats. References A and B supplied to the terminal LO of the DBM (double balanced mixer) are  $90^\circ$  out of phase. Fa and Fd mean analog and digital signals corresponding to the modulation frequency.

試料ルビー ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の濃度は 0.0034 wt%) を液体ヘリウムで冷却し、直線偏向の連続発振ルビーレーザー光 (液体窒素で冷却し、連続発振アルゴンイオンレーザー光で励起) を連続照射する。連続発振ルビーレーザー光のスペクトル幅は 0.1 MHz 程度である。偏向の向きは試料ルビーの結晶軸 (c 軸) と平行にし、次の  $\sigma$  遷移が励起されるようにした。

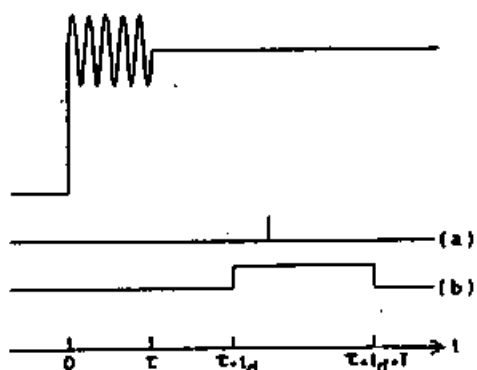
$$\sigma: \left(\frac{1}{2}\right)'A_2 \leftrightarrow \left(\frac{1}{2}\right)E(2E)$$

レーザー光とこの  $\sigma$  遷移の同調はルビーレーザーのレーザーロッドの温度をヒーターで変えて発振周波数を制御しておこなった。

5.8 kOe の静磁場を c 軸とわずかに傾けてかけた。その角度を  $\theta$  とすると、 $\theta \sim 3^\circ$  である。 $\theta = 0^\circ$  では s h f による A 1 核のスピン状態の混合は小さく、均一構造はほとんど観測されない。なお 6 kOe 程度の高磁場中では、 $\theta \sim 3^\circ$  のときの均一構造は十分に分離できる。

図 3.11 に示すようなシュタルク電場を c 軸方向にかけた。時間間隔  $\tau$  の RF 変調さ

図 3.11



Shape of the Stark field and the position of the boxcar gate. The rf modulation is superimposed on the step function type Stark pulse. The position of the boxcar gate indicated in (a) is for the experiment in the time domain (fig. 4) and (b) for the experiment in the frequency domain (fig. 6).

れた電場を25 V (1 Vは1.07 MHzのシュタルクシフトを引き起こす[23])の矩形パルスに重ねた。RF変調周波数は4~7 MHzで、振幅は5 Vである。従って変調指数  $p$  は1の程度であり、0次の側帯波と1次の側帯波の振幅  $J_0(p)$ 、 $J_1(p)$  は共に1の程度になる。これより高次の側帯波は考えないことにする。

コヒーレントラマンビートは試料を透過してきた光、すなわち散乱光と入射光の両方を同じPINフォトダイオード(PD)でその強度を測定することによってヘテロダイン検波して得られる。なお入射光の強度の揺らぎを消すため試料を透過してきた光をPDIで、試料を透過する前の光をPDIIで検出し、その差を増幅する。

コヒーレントラマンビートの時間領域での観測はゲート幅50 nsのBOXCAR積分器で行なうことができる。

コヒーレントラマンビートの周波数領域での観測は、DBM(二重平衡混合器)による位相検波によって行なう。この際積分はBOXCAR積分器のゲート幅を100  $\mu$ sにひろげて行なった。

コヒーレントラマンビートの位相はRF変調の位相で決まっており、レーザー光の位相とは無関係である。その理由はコヒーレントラマンビートの位相は $\rho_{12}$ で決まり、 $\rho_{12}$ の位相はRF変調の位相で決まるからである。従って、コヒーレントラマンビート分光法はレーザー光のスペクトル幅にもよらない高分解能分光法であるといえる。

RFシュタルク変調の直後には自由誘導緩和(FID)が出てきて、RF変調周波数と同じビート周波数を持つのでコヒーレントラマンビートと紛らわしいのでBOXCAR積分器のゲートは時間 $t_0$ だけ遅らせて開いた。不均一幅の広い系のFIDは励起時間(今の場合 $\tau$ )と同じ時間の後にはでてこないことが理論的に知られており[24]、実験的にもNMR[25]、EPR[26]及び光領域[27]で確かめられている。そこで $t_0 = \tau$ とした。RF変調周波数及び参照信号周波数をゆっくり4 MHzから7 MHzまで掃引した。互いに90度位相が異なるふたつの参照信号A、Bを用いて位相検波を行ない、PSD信号 $Y_A$ 、 $Y_B$ を求めた。その結果をそれぞれ図3.12(a)、(b)に示す。コヒーレントラマンビートの振幅を求めるためにマイクロコンピュータで $(Y_A^2 + Y_B^2)^{1/2}$ を計算した。その結果を図3.12(c)に示す。

得られた分解能は10 kHz程度であって、レーザー光のラビ周波数0.1 MHz程度よりずっと狭いが、これは§3.1.3で示したように、不均一幅の効果と考えられる。

图 3 . 1 2

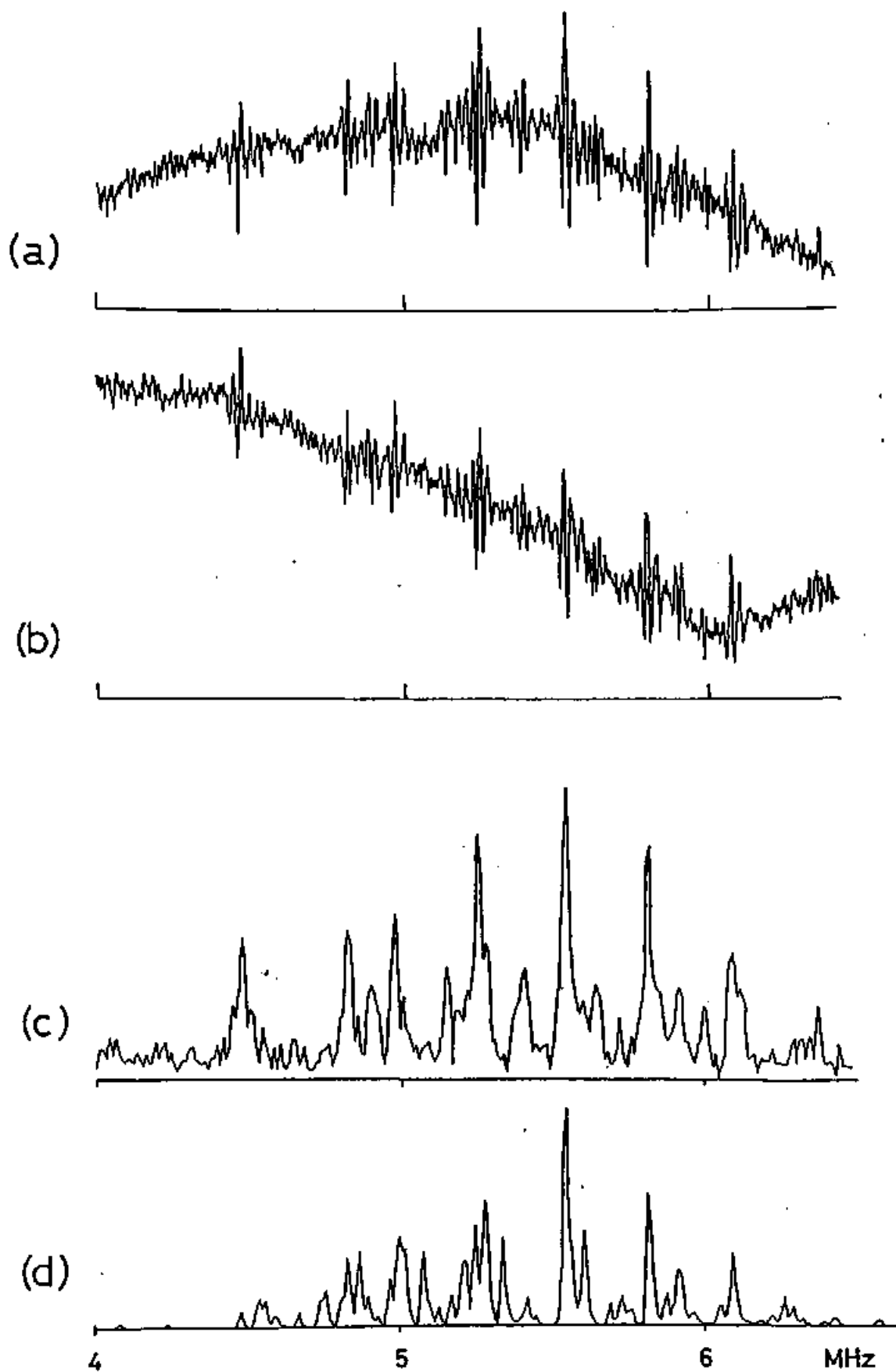


図3.12(d)は§2.2で述べた理論的模型によって計算した結果である。但し $\theta$ が小さく、状態混合が小さいので、振幅についてはs h f相互作用の1次、位置については2次までの摂動計算を行なった。なお $\theta$ が0ではないので、 $\phi$ (磁場Hのx y面の成分とx軸の成す角)がパラメータとして必要であるが、 $\phi$ はわからないので、色々な値を仮定して計算した。図3.12(d)では一応 $\phi = 145^\circ$ としたが、全体のスペクトルは $\phi$ を変化させてもほとんど変わらない。

実験結果と計算結果を比較すると、細かくみると一致していないところもあるが、全体の様子は概ね一致しているといえる。

## § 4 過渡的ホールバーニング分光

ホールバーニング分光 [ 28 ] は光領域においても代表的な周波数領域の分光法である。ここで述べる過渡的ホールバーニング分光法は高い分解能と信号対雑音比 ( S / N 比 ) を持っており、更に時間分解分光法としても利用できる等、様々な利点を持った分光法である。

ここではまず過渡的ホールバーニングの現象をブロッホ方程式にもとずいて議論し、その特徴について述べる。次に実際にルビー R<sub>1</sub> 線の高分解能分光に応用した結果について述べる。過渡的ホールバーニング分光法のもうひとつの特徴である時間分解分光の実験結果についても述べ、ルビーにおける凍結核の存在を示す。最後に TMM による計算結果と実験結果を比較し、ルビー R<sub>1</sub> 線のある遷移の均一幅が s h f 相互作用で説明できることを示す。



## § 4 . 1 過渡的ホールバーニング

ホールバーニング分光法の分解能はホールの幅で制限される。今まで観測された固体におけるホールの最も狭い幅は、筆者の知る限りでは0.8MHz [29]である。ホールの幅は均一幅のほかにも励起光やプローブ光のスペクトル幅によっても広がり、パワーブロードニングによって広がることもある。ここでは過渡的ホールバーニング法によって0.1MHzという固体では最も狭いホールバーニング [30] がルビー-R<sub>1</sub>線において観測できたことを述べる。

また狭いホールによる効果として、wiggle [31] が光領域で初めて観測されたり、ルビー-R<sub>1</sub>線の微細な s h f 構造も観測された。

固体における光吸収の飽和現象がブロッホ方程式では記述できないことは、今ではわかっているが、ホールバーニングの特徴を知るために、まずブロッホ方程式にもとずいて議論してみる。これは後でパワーブロードニングがブロッホ方程式で記述できないことを示すためにも必要である。

非共鳴(角)周波数 $\Delta$ のレーザー光で励起されている(ラビ周波数を $\chi$ とする)二単位原子系(基底状態 $|g\rangle$ 、励起状態 $|e\rangle$ )を考える。するとその運動方程式はいわゆるブロッホ方程式となり、つぎのように表わすことができる [36]、

$$d u / d t = -\Delta v - \gamma u \quad (4.1.1)$$

$$d v / d t = \Delta u + \chi w - \gamma v \quad (4.1.2)$$

$$d w / d t = -\chi v - \Gamma (w + 1) \quad (4.1.3)$$

ここで $(u + i v) / 2$ は密度行列要素 $\rho_{ee}$ のゆっくり変動する成分であり、回転波近似を使っている。また $w$ は励起状態の占拠数 $\rho_{ee}$ と基底状態の占拠数 $\rho_{gg}$ の差である。励起光がないときの平衡状態では $u = v = 0$ 、 $w = -1$ であり、これを初期条件とする。

縦緩和時間 $T_1$ と横緩和時間 $T_2$ の逆数をそれぞれ $\Gamma$ 、 $\gamma$ で表わす。固体では一般に $T_1$ は $T_2$ よりずっと長い。すなわち $\Gamma \ll \gamma$ である。

ホールの時間発展を次の四つの時間領域に分けて考える。

- (1) コヒーレント期  $0 < t < T_1$
- (2) 成長期  $T_1 < t < \gamma / \chi^2$
- (3) 成熟期  $\gamma / \chi^2 < t < T_2$
- (4) 定常期  $T_2 < t$

また励起光の強度についても次の三つの場合に分ける。

- (A) 弱励起  $\chi < (\gamma \Gamma)^{1/2} < \gamma$
- (B) 中励起  $(\gamma \Gamma)^{1/2} < \chi < \gamma$
- (C) 強励起  $(\gamma \Gamma)^{1/2} < \gamma < \chi$

ホールの形は次のように表わすことができる。

$$h(\Delta, t) = [w(\Delta, t) + 1] / 2 \quad (4.1.4)$$

ブロッホ方程式(4.1.1)~(4.1.3)はラプラス変換を利用して厳密に解くことができる[33]。しかし厳密解はかなり複雑であるので前述の場合分けにしたがって近似解を求めることにする。そのために条件(1)~(4)及び(A)~(C)における不等号<を<<で置き換えることにする。

#### (1) コヒーレント期

この時間領域ではホールは

$$h(\Delta, t) = (\chi^2 / 2\beta^2) \cdot (1 - \cos \beta t) \quad (4.1.5)$$

となる。ここで

$$\beta = (\Delta^2 + \chi^2)^{1/2} \quad (4.1.6)$$

は一般化ラビ周波数 [34] である。

励起光が弱いとき、あるいは中程度のとき、つまり条件 (A) または (B) のときは、ホールの深さ  $h(0, t)$  は

$$h(0, t) = \frac{1}{2} \cdot \chi^2 t^2 \quad (4.1.7)$$

のように成長し、幅は  $t$  に反比例して狭くなる [35]。強励起 (C) の場合はラビ周波数の逆数で決まる時間  $\chi^{-1}$  よりもあとの時間領域では章動 [36] が起こる。またこれに対応してホールは図 4.1(a) に示すように構造を持つ。全体的な幅は  $\chi$  程度であり、微細構造は  $2\pi/t$  程度である。この構造は時間領域で「自由誘導緩和振動 (oscillatory free induction decay) として理論的に予測され [37]、NMR の実験 [38] で初めに実証され、光領域ではルビー  $R_1$  線で観測された [27]。またこのコヒーレント期におけるブロッホ方程式によって予想される様々なコヒーレント過渡現象が観測されており、コヒーレント期ではブロッホ方程式の妥当性は確立しているといつてよい。

## (2) 成長期

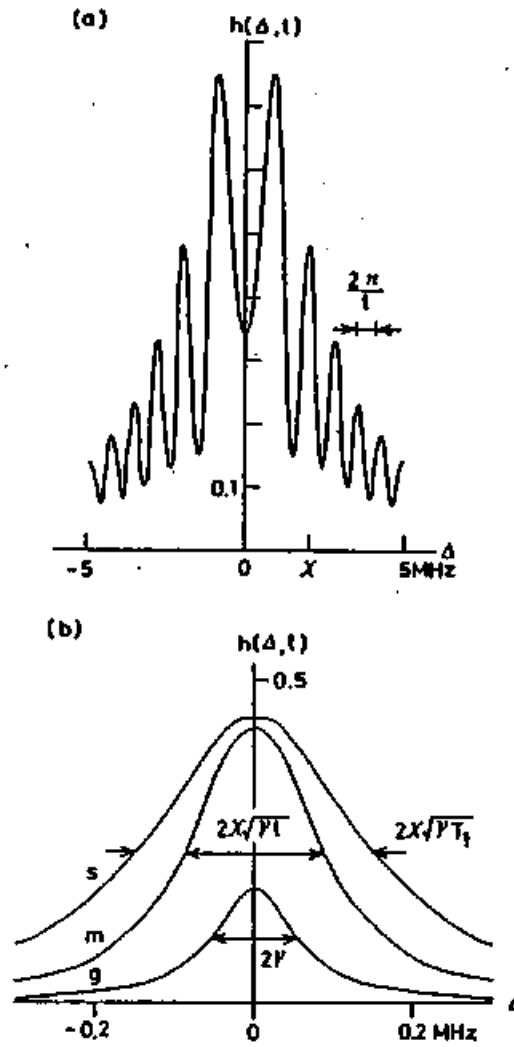
成長期ではホールは弱励起 (A) と中励起 (B) の場合は

$$h(\Delta, t) = \frac{1}{2} \cdot [\gamma \chi^2 / (\Delta^2 + \gamma^2)] t \quad (4.1.8)$$

となる。深さは  $(\chi^2/2\gamma)t$  で与えられ、幅は  $\gamma$  で一定である。すなわち均一幅  $\gamma$  のまま深さだけが  $t$  に比例して成長することになる。

なお強励起 (C) の場合は  $T_2 > \gamma/\chi^2$  であるから成長期は存在しない。

图 4 . 1



(a) A calculated hole shape with complicated structure appearing at  $t = 10 \mu\text{s}$  in the strong excitation case (C) ( $\chi = 2 \text{ MHz}$ ). The values of  $T_2 = 18.6 \mu\text{s}$  and  $T_1 = 4.2 \text{ ms}$  are used in accordance with experimental condition in ruby. (b) Calculated hole shapes in the medium excitation case ( $\chi = 0.01 \text{ MHz}$ ). Curves g, m and s represent hole shapes in the growing period ( $t = 250 \mu\text{s}$ ), maturing period ( $t = 1.5 \text{ ms}$ ) and steady state ( $t = 10 \text{ ms}$ ), respectively.  $T_1$  and  $T_2$  are the same as in (a).

### ( 3 ) 成熟期

成熟期ではホールは中励起 ( B ) の場合は

$$h(\Delta, t) = \frac{1}{2} \cdot \{ 1 - \exp[ -(\gamma \chi^2 / (\Delta^2 + \gamma^2)) t ] \} \quad (4.1.9)$$

となり、強励起 ( C ) の場合は

$$h(\Delta, t) = \frac{1}{2} \cdot \{ 1 - (\Delta^2 / \beta^2) \cdot \exp[ -(\gamma \chi^2 / \beta^2) t ] \} \quad (4.1.10)$$

となる。この時期は深さが  $\frac{1}{2}$  で一定であり、幅だけが大きくなる。幅を深さが  $(1 - e^{-1}) / 2 \sim 0.27$  になるところで測ることにすると、幅は  $\chi \cdot (\gamma t)^{1/2}$  となる。なお弱励起 ( A ) の場合は  $T_1 < \gamma / \chi^2$  であるので成熟期は存在しない。

### ( 4 ) 定常期

定常期ではホールは弱励起 ( A ) の場合は

$$h(\Delta, t) = \frac{1}{2} \cdot (\chi^2 / (\Delta^2 + \gamma^2)) \cdot (\gamma / \Gamma) \quad (4.1.11)$$

となり、中励起 ( B ) または強励起 ( C ) の場合は

$$h(\Delta, t) = \frac{1}{2} \cdot (\chi^2 / (\Delta^2 + \chi^2 (\gamma / \Gamma))) \cdot (\gamma / \Gamma) \quad (4.1.12)$$

となる。

弱励起 ( A ) の場合は幅は  $\gamma$  であるが、深さは 1 に比べて小さい。( B ) 及び ( C ) の場合は深さは  $\frac{1}{2}$  と大きい、幅が  $\chi (\gamma / \Gamma)^{1/2}$  となり、均一幅  $\gamma$  よりずっと大きくなってしまふ。これがパワーブロードニングである。

以上の議論は図 4 . 1 に示すように数値計算によっても確かめられた。数値計算では近

似は用いていない。 $T_1$ と $T_2$ はそれぞれ $4.2\text{ms}$ 、 $18.6\mu\text{s}$ とした。この値はルビー $R_1$ 線の輻射緩和時間及び均一幅に対応する。

図4.1(a)では $t = 10\mu\text{s}$ 、 $\chi = 2\text{MHz}$ とした。

図4.1(b)では $\chi = 0.01\text{MHz}$ とした。曲線g、m、sはそれぞれ成長期( $t = 250\mu\text{s}$ )、成熟期( $t = 1.5\text{ms}$ )、定常期( $t = 10\text{ms}$ )のホールの形を表わす。

以上の議論から均一幅 $\gamma$ は

( I )( 2 ) ~ ( 4 )、( A )

( II )( 2 )、( B )

の組合わせによって実現することがわかった。( I )のホールは小さいから( II )の条件でホールバーニングを行なうのがS/Nの点からみて有利である。( II )は定常期に達する前にホールバーニングを行なうものであるから、これを過渡的ホールバーニングと呼ぶことにする。過渡的ホールバーニングは、( I )に比べて強い励起光を用いることができ、しかもパワーブロードニングの影響を免れ、レーザー光の周波数の揺らぎもある程度軽減することができるという特徴を持つ。

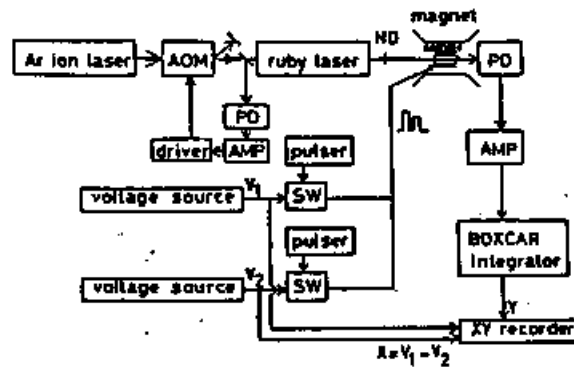
過渡的ホールバーニング分光法の実験方法について述べる。

図4.2に実験装置の配置を示す。実験条件はコヒーレントラマンビート分光の実験とほとんど同じである。高分解能を得るためにはレーザー光の周波数の揺らぎをなるべく小さくするほうがよい。ルビーレーザーの発振周波数はレーザーロッドの温度を変えることによって制御できる[39]。したがってもしレーザーロッドの温度が揺らげばレーザー光の周波数も揺らぐことになる。レーザーロッドの温度の揺らぎは主にルビーレーザーを励起しているアルゴンイオンレーザー光の強度の揺らぎに起因していることがわかった。そこでアルゴンイオンレーザー光の一部を取り出して音響光変調素子(AOM)を用いて負帰還制御を行なってアルゴンイオンレーザー光の出力の安定化を図った。その結果、長時間( $\sim\text{ms}$ )での安定度は $1\text{MHz}$ 程度であった。短時間での安定度は後で述べる用にもっと良い。

図4.3に示すようなシュタルク電場をかけた。第一パルス(継続時間 $T = 40\mu\text{s}$ 、電圧 $V_1 = 30\text{V}$ )の間にホールが掘られる。それを第二パルス( $20\mu\text{s}$ 、電圧 $V_2$ )のかかっている時の吸収の変化として測定する。ホールの形を知るためには $V_2$ を $V_1$ をよぎるように掃引すればよい。なお観測されるホールの形は第一及び第二パルスにおけるホー

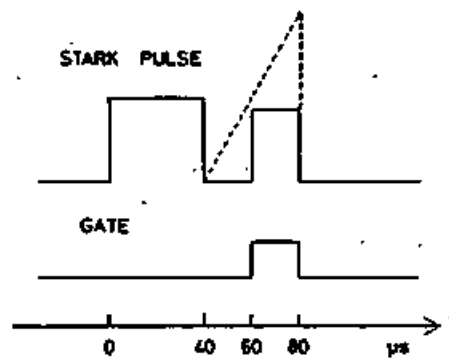
ルバーニングのコンボリューションであるから、幅はローレンツ型を仮定すれば二倍になる。第二パルスにおける吸収量はBOXCAR積分器のゲートを図に示すような位置で開いて測定した。

図 4 . 2



Block diagram of the experimental setup. AOM and PD denote an acousto-optic modulator and a photodiode. The output of the ruby laser is attenuated by an ND filter.

図 4 . 3



Stark pulses and the position of the Boxcar gate. Optical hole burning created during the first rectangular Stark pulse is detected as a change of absorption during the second rectangular pulse. A saw tooth pulse (dotted line) is used to observe wiggles.

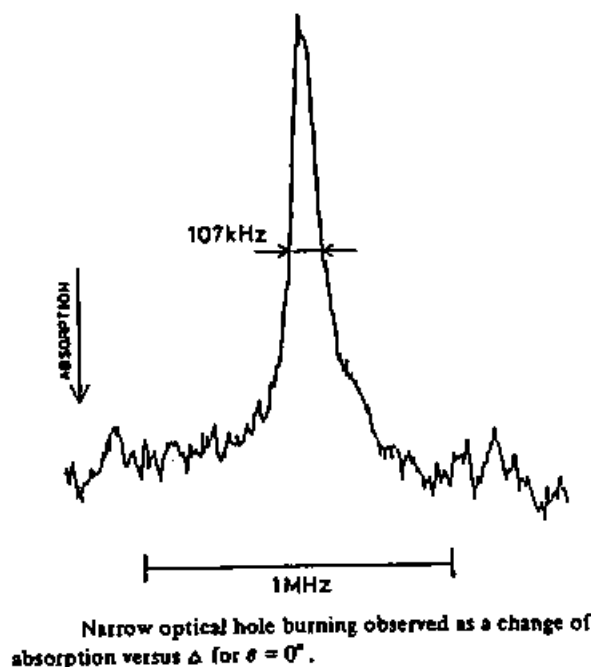
図4.4に観測されたホールを示す。

ラビ周波数 $\chi$ は10kHz程度である。得られたホールの幅は107kHzである。これは固体のホールの幅としては極めて狭い。弱励起の条件( $\chi < 0.57\text{kHz}$ )で実験することはS/Nの点で困難であった。弱励起の条件を満たすためにはレーザー光の強度を2桁小さくしなければならず、信号強度は4桁も小さくなってしまふからである。

得られた幅の107kHzは大変狭いといえるが、なお光エコーの実験で求めた位相緩和時間 $T_2 = 18.6\mu\text{s}$ から予想されるホールの幅 $4/(2\pi T_2) = 34\text{kHz}$ よりも広い。理由ははっきりしないが、なおレーザー光の周波数の揺らぎや多少のパワーブロードニングの影響があるのかもしれない。

狭い吸収線を駆動RF磁場の周波数が通過するときウィグル(wiggle)が観測されることが、核磁気共鳴で知られている。光遷移の場合、不均一幅( $\sim\text{GHz}$ )が広いためウィグルは観測されていなかった。しかし狭いホールを予め掘っておくと、あたかも狭い線があるかのように振る舞う。例えば光領域での断熱高速通過(adiabatic rapid passage)においては、ちょうどホールがそれによって反転することがみつかったり、広

図4.4



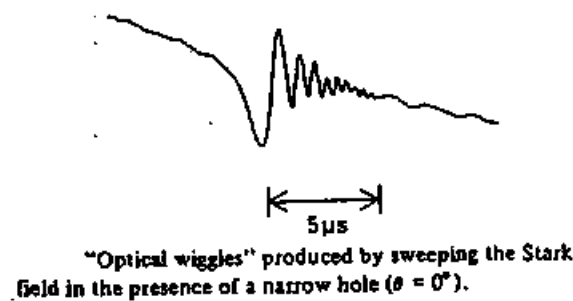


いホールを掘って、占拠数分布を反転しておく、その後の自由誘導緩和の位相が反転して現れることなどがみつかっている [40]。また狭いホールを掘っておくと、緩和時間の長い自由誘導緩和（ホール誘導自由誘導緩和）が現れる [41]。そこで予め狭いホールを掘っておき、図 4.3 の破線のようなシュタルク電場（鋸歯形シュタルク電場）をかけるとウィグル（ホール誘導ウィグル）が観測できると考えられる。但し符号は反転するであろう。実験の結果、図 4.5 に示すように、予想どおりウィグルが観測された。

過渡的ホールバーニングが高分解能分光に使えることが実験的に確かめられたので、ルビ- R<sub>1</sub> 線の s h f 構造の分光に応用することにした。

第二パルスの電圧 V<sub>2</sub> の掃引幅を広げて測定した結果を図 4.6 に示す。全体の形は  $\Delta = 0$  を中心にしてほぼ対称である。静磁場は 5.7 kOe で、c 軸に対して少し傾けてある ( $\theta \sim 10^\circ$ )。このような高い磁場では s h f 構造の間隔はおもに A 1 核のゼーマン分裂で決まっている。± 5.5 MHz 及び ± 11 MHz のホール（サイドホール）は 1 次及び 2 次の s h f 構造に対応している。コヒーレントラマンビート分光では分離できた微細な構造はここでは分解できていない。しかしコヒーレントラマンビートでは検出でき

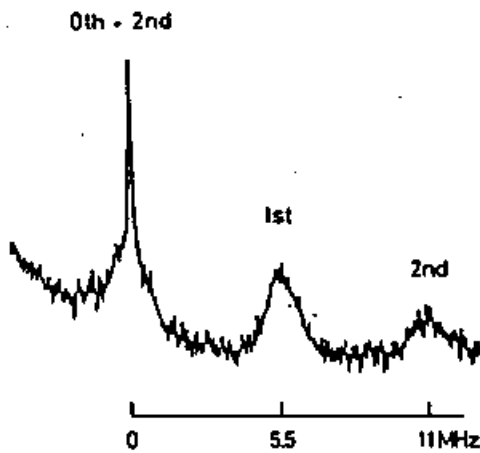
図 4.5



なかった $\Delta = 0$ 付近の s h f 構造がここでは観測できた。 $\Delta = 0$ 付近を更に詳しく測定したのが図 4.7 である。(a) は  $\theta = 0$ 、(b) は  $\theta \sim 10^\circ$  の観測結果である。図の (b) では根本付近が膨らんでいることがわかる。

この実験によって、高次の均一構造(今の場合 s h f 構造)と均一幅が区別することができない、あるいは同じものである、という考えを生むに至った。

図 4.6



Holes observed in a relatively wide range of  $\Delta$  for  $\theta = 10^\circ$ . The coexistence of the narrow and broad holes is observed at  $\Delta = 0$ . Broad holes at 0, 5.5 and 11 MHz are due to shfs.

図 4.7



Holes at  $\Delta = 0$  for  $\theta = 0^\circ$  (a) and  $\theta = 10^\circ$  (b). The broad hole at the bottom of the narrow hole in (b) disappears in (a).

## § 4 . 2 時間分解ホールバーニング分光

過渡的ホールバーニング法のもうひとつの特徴は、時間分解分光が可能であるということである。その特徴を利用してルビー  $R_1$  線のスペクトル拡散及びパワーブロードニングの測定を行なった。その結果、スペクトル拡散が存在せず、従って  $Cr^{3+}$  イオン付近の  $A_1$  核は凍結しているということとパワーブロードニングがプロッホ方程式から予想されるよりもずっと小さいということがわかった。パワーブロードニングの実験については後で述べることとし、まずスペクトル拡散の実験についてのべる。

不均一に広がった系のスペクトル拡散は磁気共鳴においても光領域の分光学においても興味をもたれている現象である。

不純物イオン固体における電子常磁性共鳴の研究によって不純物濃度の高い試料においてはスペクトル拡散は主に不純物イオンの電子スピン間のスピンスピン相互作用によっておこるということが示された [42]。同種スピン間のいわゆるスピンスピン緩和はルビーにおいて初めて横緩和と区別して測定された [43]。また固体中のように位相緩和がスピン緩和よりずっと速い場合のスピン交差緩和 [44] についても最近研究され [45]、スピン緩和を考える上で位相緩和が重要な役割を果たすということが示された。このような問題は固体の緩和の機構を調べる上で重要であるが、最初に述べたように、ここでは希薄なルビーをまず考えるということであったので、一応  $Cr^{3+}$  イオン間の相互作用は考えないことにする。

希薄な試料の場合は不純物イオンに近接する核スピンのスペクトル拡散をひきおこすといわれている [46]。しかし他方では、不純物イオンと近接核の相互作用、すなわち  $s-hf$  相互作用によって近接核の磁気共鳴周波数はシフトし、近接核はその外側の核と非共鳴の状態になり、フリップフロップ緩和が抑制されることになる。このような近接核またはその集団を「凍結核」 [5] と呼ぶ。凍結核の存在を間接的に示唆する実験の解釈はあったが [47]、ここで述べるものが凍結核の存在を周波数領域で示した初めの実験である。

実験法の概略を図 4 . 8 に示す。用いた遷移は

$$\sigma : \left(\frac{1}{2}\right)'A_1 \leftrightarrow \left(\frac{1}{2}\right)E({}^4E)$$

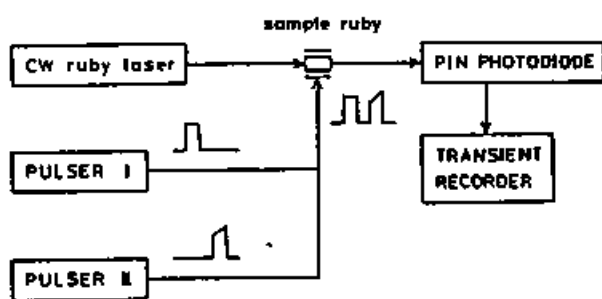
である。なお同じような実験は

$$\pi : \left(\frac{1}{2}\right)^{\circ} A_1 \leftrightarrow \left(-\frac{1}{2}\right)^{\circ} E \left({}^{\circ} E\right)$$

についても行ない、 $\sigma$ と同様スペクトル拡散がないことがわかった。

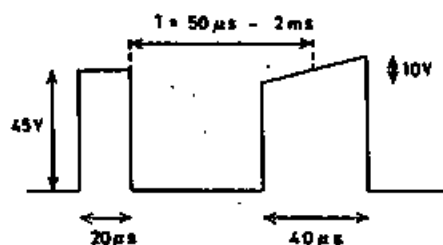
シュタルク電場の形を図4.9に示す。原理は前に述べた過渡的ホールバーニング法と全く同じであるが、短時間領域での測定を可能にするために鋸歯形シュタルク電場を矩形に切りだした。第一パルスによるホールバーニングから第二パルスによるプローブまでの時間間隔  $T$  は  $50 \mu s$  から  $2 ms$  まで変えた。なお  $50 \mu s$  はこの遷移の位相緩和時間 ( $\sim 20 \mu s$ ) より長いのでコヒーレント過渡現象は考えなくてよい。  $T = 2 ms$  のような長い時間領域ではレーザー光の周波数の安定度に疑問があるので、測定は single shotで行ない、積算はしていない。もし積算をすると、毎回ホールは鋸歯形シュタルクパルスの異なった位置(つまり異なった周波数)に現れるので、毎回の幅よりも広がってしまうことが予想される。

図4.8



Schematic diagram of the experimental arrangement.

図4.9



The shape and timing of the Stark field. The delay time  $T$  is defined as the interval between the end of the first pulse and the point of the second pulse whose height is equal to that of the first pulse. The gradient of the second pulse is  $0.25 V/\mu s$ . The voltage to frequency conversion coefficient is  $0.953 MHz/V$  in our sample.

図 4 . 1 0 に  $T = 50 \mu s$  のときのホールと  $T = 2 m s$  のときのホールの観測結果を示す。両者が一致していることがわかる。なおホールの高さは同じにしてある。実際には輻射緩和(緩和時間  $\sim 4 m s$ )によって緩和しているのですが、面積は減っている。しかしホールの幅は時間的に一定である。これはスペクトル拡散のないことを示している。

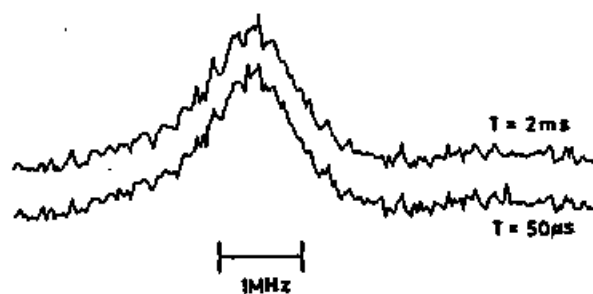
ホールの幅の尺度として、「半面積幅」を使うことにする。

この半面積幅は計算機で処理するのに適している。またノイズにも鈍感である。半値幅はホールの中心付近のノイズに弱く、2次の能率は裾のノイズに弱い。ある線の形状を表わす関数  $g(\omega)$  の半面積半幅(HWHA)  $\gamma$ 、あるいは全幅(FWHA)  $2\gamma$  は次のように定義する。

$$\int_{-\gamma}^{+\gamma} g(\omega) d\omega = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) d\omega \quad (3.2.13)$$

なお似たような定義は Hilgevoord ら [48] によっても与えられている。  $g(\omega)$  がロー

図 4 . 1 0



Single-shot signals (shapes of holes) for  $T = 50 \mu s$  (lower trace) and  $2 m s$  (upper trace). These signals have the same shape, which indicates the absence of spectral diffusion.

レンツ形の場合はFWHAはFWHM(半値全幅)に一致する。ガウス形の場合はFWHAは2次の能率を $\sigma^2$ とすれば $\sigma$ の1.3倍になる。

FWHAの測定結果をTを横軸にして図4.11に示す。

FWHAは $0.82\text{ MHz} \pm 0.06\text{ MHz}$ で一定である。この値は過渡的ホールバーニングで得られた最も狭い値より広いが、これは積算していないため、S/Nを稼ぐ必要からレーザー光を減衰させなかったためである。

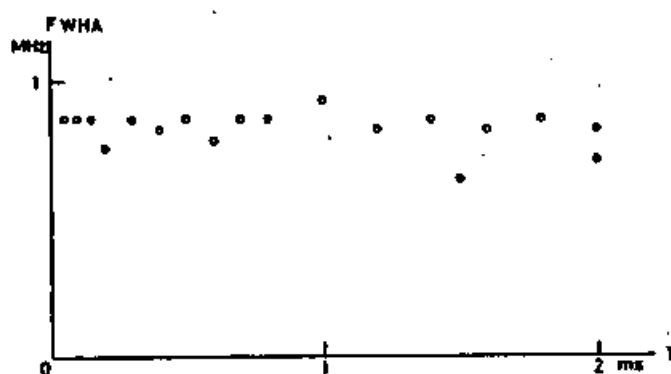
スペクトル拡散の欠如が凍結核の形成を示していることを以下に述べる。

簡単のため、shf相互作用している13の近接A1核が $w$  [回/s]という速度でフリップフロップしていると仮定する。k番目( $k=1\sim 13$ )のA1核が反転すると今考えている遷移 $\sigma$ の遷移周波数が $\Delta\omega_k$ だけシフトする。但し

$$\Delta\omega_k = [A_{\sigma k} - A_{\sigma k} + (B_{\sigma k} - B_{\sigma k})(3\cos\theta_k - 1)r_k^{-3}] S, \quad (4.2.1)$$

である。 $\sigma$ 遷移では $S_k$ が変化しないのでA係数及びB係数の基底状態と励起状態での差でシフトの量が決まる。全シフト $\Delta\omega$ は

図4.11



Observed values of FWHA of the holes versus delay time  $T$ . The width is unchanged up to  $T = 2$  ms.

$$\Delta \omega = \sum_k \Delta \omega_k \quad (4.2.2)$$

で与えられる。2次の能率 $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ は

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \langle (\sum_k \Delta \omega_k)^2 \rangle = \langle \sum_k (\Delta \omega_k)^2 \rangle \quad (4.2.3)$$

となる。ここで異なる核スピンの反転の間には相関が無いと仮定した。モンテカルロ法によって $\langle \Delta \omega^2 \rangle^{1/2}$ を求めた結果、

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle^{1/2} = D (\omega t)^{1/2} \quad (t < 1/\omega) \quad (4.2.4)$$

という式で概ね表わすことができるということがわかった。ここでDは0.6 MHz程度である。これをFWHAになおすと約1.6 MHzになる。実験結果はFWHAは2 msでもせいぜい0.1 MHz程度しか増えていないので、 $\omega$ は数Hz程度かそれ以下であると推定される。この値はA1核のスピン緩和時間( $\sim 50 \mu s$ )よりずっと長く、近接核が凍結しているということを意味する。

### § 4 . 3 均一構造の解析

均一構造はコヒーレントラマンビート分光法並びにホールバーニング分光法によって測定できる。レーザー光及び光遷移の均一幅に影響されにくいという点でホールバーニングよりもコヒーレントラマンビートによる測定の方が分解能が高い。ここでは § 4 . 1 で示したようなホールバーニングの実験結果が TMM で説明できることを示す。

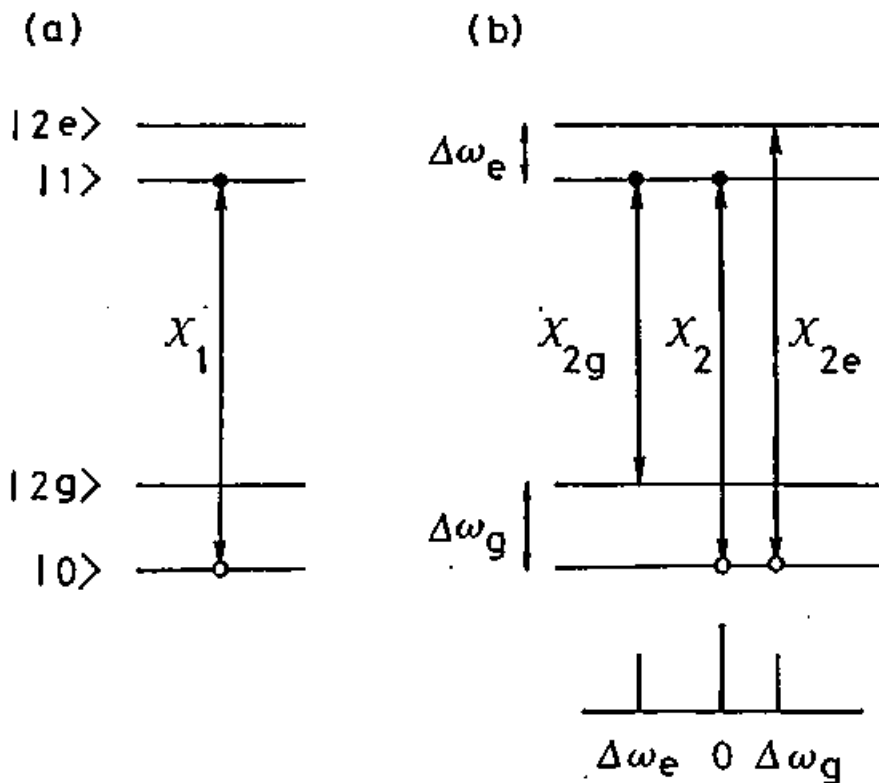
s h f 相互作用があるときのルビ-R<sub>2</sub>線のホールバーニングについて考える。

基底副準位のひとつを  $|0\rangle = |g\rangle \otimes |g, m\rangle$  とする。図 4 . 1 2 に示すように十分に弱いレーザー光によって励起副準位のひとつ  $|1\rangle = |e\rangle \otimes |e, m'\rangle$  との間にホールを掘る。これは副準位間隔が十分に広いときには可能である。副準位が稠密に分布すると、この仮定は一概に正しいとはいえなくなる。

この遷移に関する光遷移確率振幅  $\chi_1 = \chi_{10}$  は式 ( 2 . 2 . 2 1 ) で与えられる。励起副準位と基底副準位の占拠数過剰と占拠数過少の大きさはともに  $|\chi_1|^2$  で与えられる。

同じレーザー光によるプローブ周波数を掃引して、同じまたは異なる基底または励起副準位との遷移をプローブする。例えばその励起副準位を  $|2e\rangle = |e\rangle \otimes |e, m''\rangle$

図 4 . 1 2





とすれば、

$$\Delta \omega_{\cdot} = \omega_{\cdot n}'' - \omega_{\cdot n}' \quad (4.3.1)$$

だけシフトした周波数の位置に側帯線が観測される。但し  $\omega_{\cdot n}''$  と  $\omega_{\cdot n}'$  はそれぞれ  $|2e\rangle$  と  $|1\rangle$  の固有値 (固有周波数) である。同じ様に基底副単位  $|2g\rangle = |g\rangle \otimes |g, m''\rangle$  との遷移をプローブすれば

$$\Delta \omega_{\cdot} = \omega_{\cdot n}'' - \omega_{\cdot n}' \quad (4.3.2)$$

だけシフトした周波数の位置に側帯線が観測される。但し  $\omega_{\cdot n}''$  と  $\omega_{\cdot n}'$  はそれぞれ  $|2g\rangle$  と  $|1\rangle$  の固有値 (固有周波数) である。  $|2e\rangle = |1\rangle$  や  $|2g\rangle = |0\rangle$  の場合は側帯線ではなく、中心線が観測されるが、中心線も一種の側帯線と考えることができる。それぞれの側帯線の強度は  $|x_{1\cdot}|^2 \cdot |x_{2\cdot}|^2$ 、 $|x_{1\cdot}|^2 \cdot |x_{2\cdot}|^2$  である。但し  $x_{2\cdot} = x_{\cdot n}''$ 、 $x_{2\cdot} = x_{\cdot n}'$  である。

A 1核1個につき  $l = 5/2$  なので  $(2l+1) = 6$  単位あり、13個では  $6^{13}$  個の単位が存在する。従って基底及び励起 manifold はそれぞれ  $6^{13}$  個の副単位から成り、 $m$ 、 $m'$ 、 $m''$  の組合わせは  $(6^{13})^3 \sim 2.2 \times 10^{39}$  通りある。

観測されるホールの形は次の式で与えられる。

$$h(\Delta) = \sum_{\cdot} |x_{1\cdot}|^2 \cdot |x_{2\cdot}|^2 + \sum_{\cdot} |x_{1\cdot}|^2 \cdot |x_{2\cdot}|^2 \quad (4.3.3)$$

但し

$$\sum_{\cdot} = \sum_{\cdot} \sum_{n'} \sum_{n''} \delta(\Delta - \Delta \omega_{\cdot}) \quad (4.3.4)$$

$$\sum_{\cdot} = \sum_{\cdot} \sum_{n'} \sum_{n''} \delta(\Delta - \Delta \omega_{\cdot}) \quad (4.3.5)$$

である。

ルビ- $R_1$ 線の全ハミルトニアンを厳密に対角化し、さらに式(4.3.3)に基づい

て均一構造を計算することはかなり困難である。そこでモンテカルロ法を利用することにした。

まず501個の箱  $h_{box}(f)$  ( $f = -250 \sim +250$  MHz) を用意し、一回の試行ごとに遷移確率に比例して  $m$ 、 $m'$ 、 $m''$  をランダムにとって、対応する箱に1を加える。全部で5000回試行を重ねた。回数が増えれば  $h_{box}(f)$  は  $h(2\pi f)$  に比例するはずである。

s h f 相互作用には交差項  $I_{k+} \cdot I_{k-}$  は含まれないから各 A l 核毎の波動関数の積に分解することが可能である。すなわち

$$|g, m\rangle = |g, m_1\rangle |g, m_2\rangle \cdots |g, m_{13}\rangle \quad (4.3.6)$$

$$|e, m\rangle = |e, m_1\rangle |e, m_2\rangle \cdots |e, m_{13}\rangle \quad (4.3.7)$$

固有値も分解できる。すなわち

$$\Delta\omega_g = \sum_k \Delta\omega_{gk} \quad (4.3.8)$$

$$\Delta\omega_e = \sum_k \Delta\omega_{ek} \quad (4.3.9)$$

ここで  $\Delta\omega_{gk}$  及び  $\Delta\omega_{ek}$  はそれぞれ  $V_{gk}$  及び  $V_{ek}$  の固有値である。

式(2.2.21)の内積は

$$\langle e, m' | g, m \rangle = \prod_k \langle e, m'_k | g, m_k \rangle \quad (4.3.10)$$

と分解できる。

以上のように分解することによって、 $6^{13} \times 6^{13}$  の行列を対角化するかわりに、13個の  $6 \times 6$  の行列を対角化すればよいことになる。 $6^{13} \times 6^{13}$  の行列を対角化することは、おそらく不可能であろう。

図4.13及び図4.14の○印はTMMによって計算した結果である。

図4.13は磁場6.0 kOeの場合で、(a)はルビーレーザーを温度同調によって

$$\sigma_2: (+\frac{1}{2})^4 A_2 \rightarrow (+\frac{1}{2}) E(^4E)$$

を励起した場合の実験結果を計算結果とともに示してある。(b)は

$$\sigma_3: (-\frac{1}{2})^4 A_2 \rightarrow (-\frac{1}{2}) E(^4E)$$

を励起した場合の実験結果を計算結果とともに示してある。但し $\sigma_2$ と $\sigma_3$ の分離は不均一  
幅( $\sim 5$  GHz)と同程度であるため不完全であって、両者は多少混ざっているはずであ  
る。

実験結果をみると、(a)、すなわち $\sigma_2$ の方は、 $\pm 6$  MHz付近に小さな側帯ホール  
が観測されており、計算でもその位置に現れることが示されている。但し計算では磁場が  
3度c軸から傾いていると仮定した。実験は傾き0度で行なったのであるが、0度では構  
造は出なかった。何らかの理由で、電子スピン状態の混合がおこっていると想像される。  
これについては後でもう一度触れることにする。

図 4 . 1 3

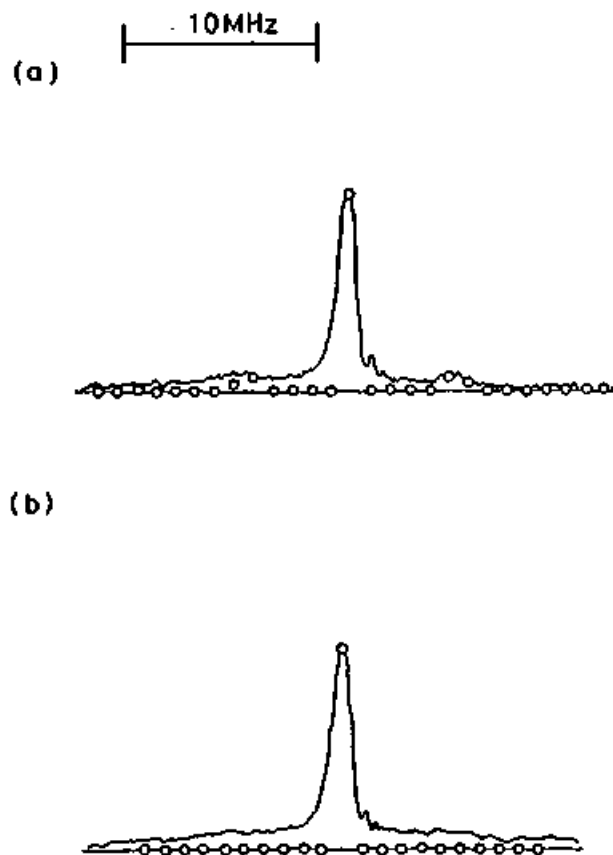
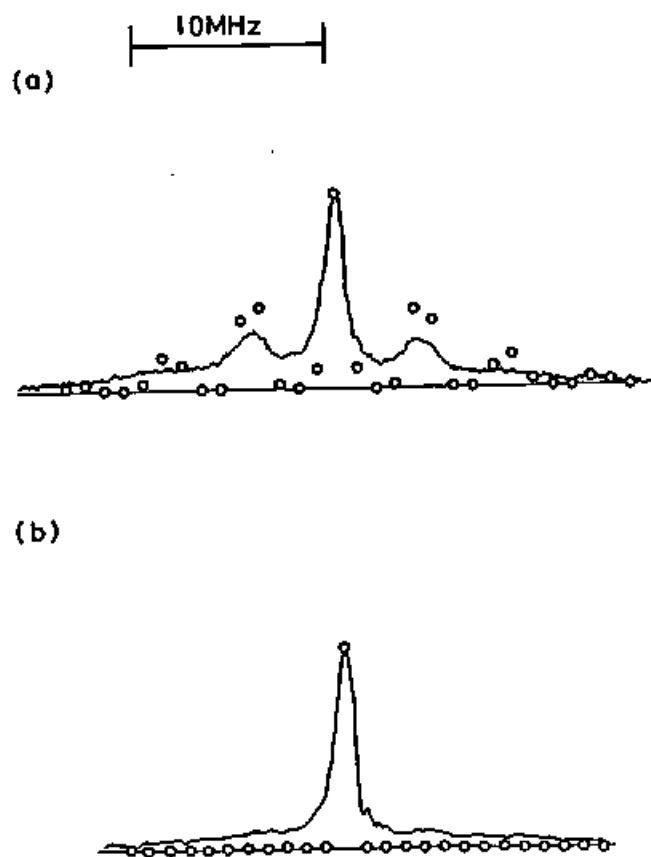


図4.14は磁場5.0kOeの場合で、(a)は $\sigma_2$ を励起した場合の実験結果を計算結果とともに示してある。(b)は $\sigma_1$ を励起した場合の実験結果を計算結果とともに示してある。

実験結果をみると、(a)、すなわち $\sigma_2$ の方は、 $\pm 5$  MHz付近に小さな側帯ホールが観測されており、計算でもその位置に現れることが示されている。(a)と(b)の差異は顕著である。このように高磁場ではTMMは、コヒーレントラマンビートと同様、ホールバーニングの実験も説明する。

図4.14



## § 4 . 4 均一幅の解析

副準位の分布が稠密になると § 4 . 3 のような計算が正しいかどうか分からない。すなわち光遷移の分枝が稠密になると、ひとつの基底副準位からひとつの励起副準位だけを励起することができるかどうか分からないということである。ルビーの場合についてレーザー光もハミルトニアンの中に取り込んで完全に対角化することは難しいと思われる。そこで模型をもっと簡単化して、この問題を考えることにする。

まず TMM をもう少し詳しく定式化しておく。

全ハミルトニアン  $H$  は

$$H = H_c + H_E + V_E + V_F \quad (4.4.1)$$

である。ここで  $H_c$  は自由な ( $V_E = V_F = 0$ ) 中心系  $C$  のハミルトニアンで

$$H_c = \Delta |e\rangle\langle e| \quad (4.4.2)$$

と書ける。但し、 $\Delta$  は輻射場  $F$  と  $C$  の共鳴からのずれを表わす detuning parameter である。 $H$  は  $C$  の回転系で表わし、回転波近似を採用する。 $H_E$  は自由な環境系  $E$  のハミルトニアンで、次のように表わすことができる。

$$H_E = \sum_I \omega_I |I\rangle\langle I| \quad (4.4.3)$$

( $|I\rangle |I=1, \dots, N$ ) は  $E$  の準位群である。 $\sum_I$  は  $I=1$  から  $N$  までの総和を表わす。 $V_E$  は  $C$  と  $E$  の相互作用で、

$$V_E = \sum_I \sum_J \frac{1}{2} \epsilon_{IJ} |e\rangle \otimes |I\rangle\langle J| \otimes \langle e| \quad (4.4.4)$$

と表わせる。一般には  $V_E$  は励起 manifold  $M^*$  と基底 manifold  $M$  の両方に作用する

が、予めMを対角化するような表現の基底をとることにする。§ 1で述べたように、均一構造が存在するということは、MとM\*が同時には対角化できないということと同じである。そこでM\*の固有状態  $\{ | * J \rangle \mid J = 1, \dots, N \}$  を次のようにMの固有状態の重ね合わせで表わすことにする。

$$| e \rangle \otimes | * J \rangle = | e \rangle \otimes \sum_I C_{IJ} | I \rangle \quad (4.4.5)$$

ここで

$$C_{IJ} = \langle I | * J \rangle \quad (4.4.6)$$

である。V<sub>r</sub> はCとFの相互作用である。そのラビ(角)周波数をχとして

$$V_r = \frac{1}{2} \cdot \chi ( | e \rangle \langle g | + | g \rangle \langle e | ) \quad (4.4.7)$$

と書ける。

以上で全ハミルトニアンが与えられたので、あとは初期条件がわかれば、その後の全系C(E, F)の運動が決定する。

これから後の計算は、V<sub>r</sub> すなわち  $\{ \epsilon_{IJ} \}$  が決まらなければ進めることができない。具体的な問題に応用する場合は、その問題に即して個別に考えなければならない。

簡単化のために  $\{ \epsilon_{IJ} \}$  としては乱数を入れる。これを乱雑ハミルトニアン模型(RHM)と呼ぶことにする。

その結果の普遍性については、理論的な証明を与えるには至っていない。しかし、実際に計算を行なってみた結果、普遍性が予想される。このような乱雑行列に関する理論的研究は、原子核の準位の分布[54]やスピングラスの模型[55]を得るために行なわれてきたが、未だ不十分であって、今後の研究に待たなければならない。

$\epsilon_{IJ}$  が 2ν を取る確率を

$$P(\varepsilon_{1j}/2 = \nu) = G(\nu) \quad (4.4.8)$$

と表わす。G(ν)としては主にガウス分布を仮定することにした。

均一幅の効果を様々な光学過程について調べることにする。

励起光が無い場合(自由誘導緩和、エコー)、弱い励起光がある場合(吸収、ホールバーニング)、強い励起光が照射されている場合(スピンロッキング、パワーブロードニング)に分けて論ずる。いずれの場合も、TMMでいうところの均一幅がそれぞれの実験で得られる線幅に対応する。しかし、強励起光で駆動されているときは、ブロッホ方程式と著しく異なる結果を与える。後述するように実験結果はブロッホ方程式の予想よりもTMMの予想を支持した。強い励起光が照射されている場合については§5で述べる。

### 自由誘導緩和

励起光が無い場合の二準位中心系Cの運動は自由歳差運動である。この場合は、全系としてC(E, F)ではなくC(E)を考えることになる。Δは0としてよい。

自由誘導緩和(FID)は光励起後の自由歳差運動である。光励起前の初期条件は

$$|-0\rangle = |g\rangle \otimes |I\rangle \quad (4.4.9)$$

である。ここで|-0>はC(E)のt=0での初期状態である。π/2-パルス光によって

$$|+0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |g\rangle \otimes |I\rangle + i \frac{1}{\sqrt{2}} |e\rangle \otimes |I\rangle \quad (4.4.10)$$

となる。これ以降(t>0)の運動がFIDである。

$$|t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |g\rangle \otimes |I\rangle + i \frac{1}{\sqrt{2}} |e\rangle \otimes \sum_j C_{j,*} |*j\rangle \cdot \exp(-i\omega_{j,*} t) \quad (4.4.11)$$

但し時刻tにおけるC(E)の状態を|t>で表わした。またω<sub>j,\*</sub>は励起状態の副準位

$|*J\rangle$ の固有値である。式(4.4.10)は $C(E)$ の固有状態で表示していないので、式(4.4.11)では $|*J\rangle$ を用いて固有状態による表示に改めた。その際次の関係を用いた。

$$|I\rangle = \sum_j |*J\rangle \langle *J|I\rangle = \sum_j |*J\rangle C_{j,*} \quad (4.4.12)$$

双極子演算子(電気双極子遷移の演算子)  $P$ は

$$P = i\mu(|e\rangle\langle g| - |g\rangle\langle e|) \quad (4.4.13)$$

とかける。この期待値が観測される物理量である。これは次の様に密度行列演算子を用いて表わされる。

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \text{Tr}(\rho P) \\ &= \mu \sum_j C_{j,*} C_{j,*} \cos(\omega_{j,*} - \omega_j)t \end{aligned} \quad (4.4.14)$$

大きさ $|C_{j,*}|^2$ が周波数成分 $(\omega_{j,*} - \omega_j)$ の強度を与える。周波数 $(\omega_{j,*} - \omega_j)$ を $\Delta_j + \delta\omega_{j,*}$ と置き換える。ここで $\Delta_j$ は不均一分布に対応し、 $\delta\omega_{j,*}$ は同じ遷移分枝群の中の分布、即ち均一分布に対応する。この均一構造はFID変調として観測されたり、均一構造の分布が稠密な場合はFIDの緩和になったりする。FID変調とFIDの緩和は同じ機構によるものである。

実際には $C(E)$ の初期状態の副準位 $|I\rangle$ を指定することは困難であるから、初期状態の副準位の分布で平均しなければならない。初め環境系 $E$ が状態 $|I\rangle$ にいる確率を $g_j$ とする。ただし初め $E$ は統計的混合状態であって、 $g_j$ だけで記述できるものと仮定した。すると

$$\langle\langle P \rangle\rangle_j = \mu \sum_j g_j \sum_j |C_{j,*}|^2 \cos(\Delta_j + \delta\omega_{j,*})t \quad (4.4.15)$$

が巨視的観測量に対応する。 $g_j$ ごとに $\Delta_j$ が異なり、それが不均一幅を与えるので、式(4.4.15)の $\langle\langle P \rangle\rangle_j$ は均一幅で決まる緩和時間よりも速く緩和する。一般に



固体では不均一幅は均一幅よりもずっと大きいので、FIDの緩和時間から均一幅を求めることはできない。

エコー

式(4.4.11)で与えられるFIDの途中で $\pi$ -パルスをかける。その時刻を $t_1$ とする。励起光の効果を考えるときは、基底 manifold M、すなわち自由な環境 E の固有状態で表示するのが便利である。

$$|t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |g\rangle \otimes |I\rangle \exp(-i\omega_I t) + i \frac{1}{\sqrt{2}} |e\rangle \otimes \sum_{JK} C_{IJ}^* C_{KJ} |K\rangle \exp(-i\omega_J^* t) \quad (4.4.16)$$

$\pi$ -パルスによって、

$$|t_1\rangle = i \frac{1}{\sqrt{2}} |e\rangle \otimes |I\rangle \exp(-i\omega_I t_1) - \frac{1}{\sqrt{2}} |g\rangle \otimes \sum_{JK} C_{IJ}^* C_{KJ} |K\rangle \exp(-i\omega_J^* t_1) \quad (4.4.17)$$

となり、それ以降( $t > t_1$ )は、

$$|t\rangle = i \frac{1}{\sqrt{2}} |e\rangle \otimes \sum_{IL} C_{IL}^* |*L\rangle \exp(-i\omega_I t_1) \exp(-i\omega_L^*(t-t_1)) - \frac{1}{\sqrt{2}} |g\rangle \otimes \sum_{JK} C_{IJ}^* C_{KJ} |K\rangle \exp(-i\omega_J^* t_1) \exp(-i\omega_K(t-t_1)) \quad (4.4.18)$$

という自由歳差を続ける。エコーができるのは時刻 $t = 2t_1$ である。その時の状態は

$$|2t_1\rangle = i \frac{1}{\sqrt{2}} |e\rangle \otimes \sum_{LM} C_{IL}^* C_{ML} |M\rangle \exp(-i(\omega_I + \omega_L^*)t_1) - \frac{1}{\sqrt{2}} |g\rangle \otimes \sum_{JK} C_{IJ}^* C_{KJ} |K\rangle \exp(-i(\omega_K + \omega_J^*)t_1) \quad (4.4.19)$$

であり、Pの期待値は

$$\langle P \rangle = \frac{1}{2} \cdot \mu \sum_{JKL} C_{IL}^* C_{IJ} C_{KJ}^* C_{KL} \exp(-i(\omega_I - \omega_K + \omega_L^* - \omega_J^*)t_1)$$

となる。

もし均一幅がなければ、 $C_{ij} = \delta_{ij}$ だから、 $\langle P \rangle$ は時刻  $t = 2t_1$  で  $-\mu$  になり、コヒーレンスは完全に回復することになる。不均一幅がエコーの実験では除去されていることは次のように、励起状態の固有周波数を同じだけシフトさせてみればはっきりする。そのシフト量を  $\Delta$  とすると、

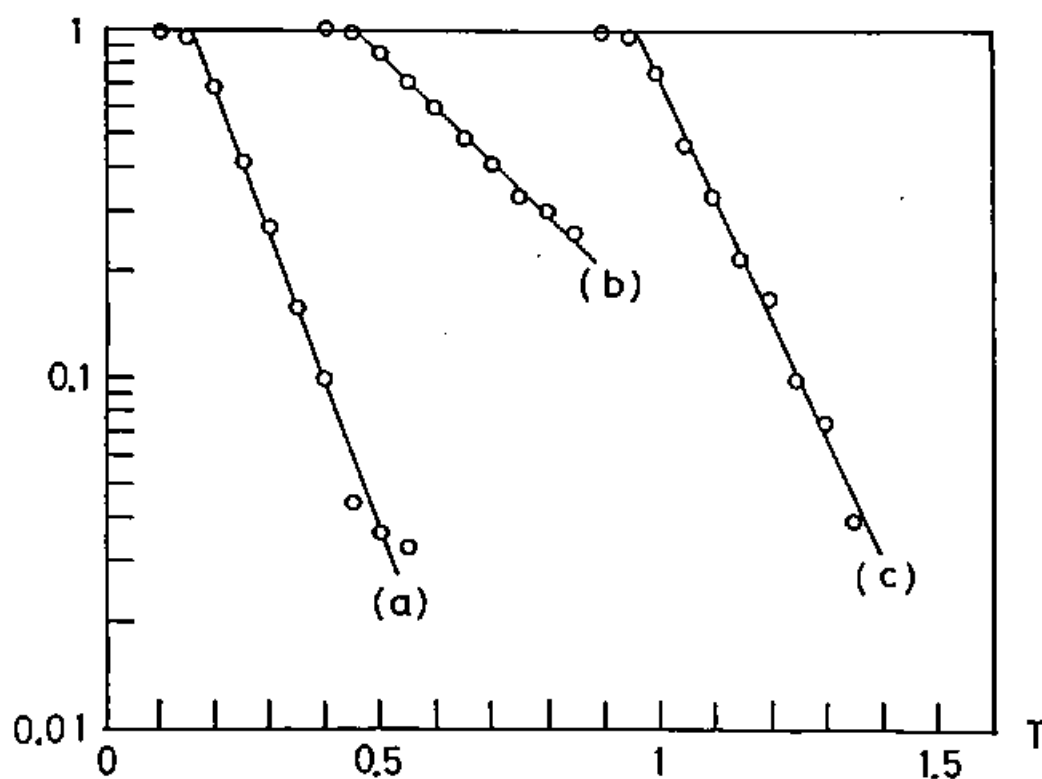
$$(\omega_{1^*} + \Delta) - (\omega_{j^*} + \Delta) = \omega_{1^*} - \omega_{j^*} \quad (4.4.21)$$

となり式(4.4.20)は変化しない。

式(4.4.20)の計算は  $V_{\mu}$  すなわち  $\{\varepsilon_{ij}\}$  が与えられなければ進めることはできない。そこで前に述べた乱雑ハミルトニアン模型(RHM)を用いて計算してみる。

図4.15(a)、(b)、及び(c)は、それぞれは非対角要素の分布関数  $G(x)$  として

図4.15



( a ) ガウス分布

$$G(v) = (1/2\pi)^{1/2} \exp(-|v|^2/(2\varepsilon^2)) \quad (4.4.22)$$

( b ) 一様分布

$$\begin{aligned} G(v) &= 1/\varepsilon \quad (0 < v < \varepsilon) \\ &= 0 \quad (v < 0 \text{ または } v > \varepsilon) \end{aligned} \quad (4.4.23)$$

( c ) 二値分布

$$G(v) = 0.5\delta(v) + 0.5\delta(v - \varepsilon) \quad (4.4.24)$$

を用いた場合の数値計算の結果を表わす。

但し環境系副準位群としては

$$\omega_i = I \quad (I = 1, \dots, 30) \quad (4.4.25)$$

という等間隔 ( $\Delta\omega = 1$ ) の準位群を仮定した。また  $\varepsilon$  は ( a ) ~ ( c ) とともに 2 とした。

横軸は第一パルスとエコーの時間間隔  $T$  である。縦軸はエコーの振幅を対数目盛で表わす。

図 4.15 に示されるように、何れもほぼ指数関数的に減少している。短時間領域ではほとんど減少しないが、これは環境系副準位群の個数が 30 に制限されているためである。これによって系の応答の最大周波数が決まる。

分布関数  $G(x)$  の詳細にかかわらずエコーの緩和が指数関数で表わされること、いいかえれば均一幅がローレンツ型であるということは興味深い。この理由についてはわかっていない。

図 4.16 はエコーの緩和時間  $T_1$  ( $1/e$  になる時間) の逆数  $\gamma$ 、すなわちエコーの

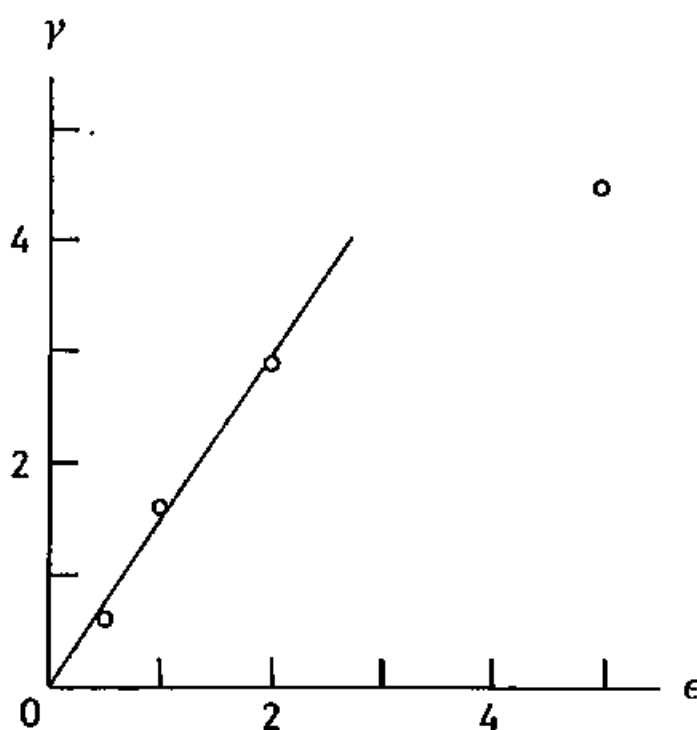
意味での均一幅を  $\epsilon$  の関数として示す。  $\epsilon$  が小さいところでは、概ね  $\gamma$  は  $\epsilon$  に比例し、しかもその比例係数は 1 の程度である。これは均一幅が、中心系 C と環境系 E の結合の大きさの代表的な値  $\epsilon$  程度で与えられるということの意味している。  $\epsilon$  が大きくなると比例係数が小さくなるのは、やはり環境系副準位群の個数が 30 に制限されているためであろう。

## 吸収

弱い励起光による吸収について考える。

この場合もまず  $C(E)$  を対角化する。十分に弱い励起光によって、基底 manifold の副準位群のひとつ  $|g\rangle \otimes |I\rangle$  と励起 manifold の副準位群のひとつ  $|e\rangle \otimes |*J\rangle$  の間に光学的ホールを作る。その大きさはその二準位間の光遷移確率

図 4 . 1 6



$$\begin{aligned}
 |\langle g | \otimes \langle I | V_r | * J \rangle \otimes | e \rangle|^2 &\propto |\langle I | * J \rangle|^2 \\
 &\propto |C_{IJ}|^2 \qquad (4.4.26)
 \end{aligned}$$

に比例する。すなわち(角)周波数 $\Delta = \omega_{J^*} - \omega_J$ の吸収強度は $|C_{IJ}|^2$ に比例することになる。これはFIDのスペクトルに一致する。しかしFIDと同様、吸収測定においても不均一幅の影響は除去されない。

### ホールバーニング

エコーを測定することによってFIDでは除去できなかった不均一幅の影響を取り除くことができたように、ホールバーニングを観測することによって吸収の不均一幅を消すことができる。

やはり弱い励起光によるホールバーニングを考える。

まず深さが式(4.4.26)で与えられるようなホールを(それが可能だとして)準備する。すると基底副単位 $|0\rangle = |g\rangle \otimes |I\rangle$ に占拠数過少(underpopulation)が生ずる。また励起副単位

$|1\rangle = |e\rangle \otimes |*J\rangle$ には占拠数過剰(overpopulation)が生ずる。過少、過剰の意味は平衡状態すなわち励起前の状態に比べて占拠数が少ない、あるいは多いということである。占拠数過少と占拠数過剰の大きさはともに式(4.4.26)で与えられるから等しい。次にプローブ光を照射してその吸収を測定する。

図4.17に示すように、 $|0\rangle$ の占拠数過少のために $|0\rangle$ に対して許容される全ての光遷移はその吸収が減少する。均一幅が無い場合以外は、多くの側帯線が許容されるので、それらの吸収の減少がホールとして観測される。ひとつの側帯線 $|0\rangle \leftrightarrow |2e\rangle$  ( $|2e\rangle = |e\rangle \otimes |*J'\rangle$ )の強度は $|C_{IJ}|^2 \cdot |C_{IJ'}|^2$ で与えられる。このときのプローブ周波数とホールバーニング周波数の差 $\Delta = \omega_{J'^*} - \omega_{J^*}$ だけ離れたところにその側帯線は現れる。同様に、 $|1\rangle$ の占拠数過剰のために $|1\rangle$ に対して許容される全ての光遷移はその吸収が減少する。均一幅が無い場合以外は、多くの側帯線が許容されるので、それらの吸収の減少がホールとして観測される。ひとつの側帯線 $|2g\rangle \leftrightarrow |1\rangle$

( $|2g\rangle = |g\rangle \otimes |1'\rangle$ ) の強度は  $|C_{1j}|^2 \cdot |C_{1'j}|^2$  で与えられる。このときのプローブ周波数とホールバーニング周波数の差  $\Delta = \omega_{1'} - \omega_1$  だけ離れたところにその側帯線は現れる。

結局、観測されるホールの形は

$$h(\Delta) = \sum_{j,j'} g_j |C_{1j}|^2 \cdot |C_{1'j}|^2 \delta(\omega_{1'} - \omega_1) + \sum_{j,j'} g_j |C_{1j}|^2 \cdot |C_{1'j}|^2 \delta(\omega_{1'} - \omega_{1'}) \quad (4.4.27)$$

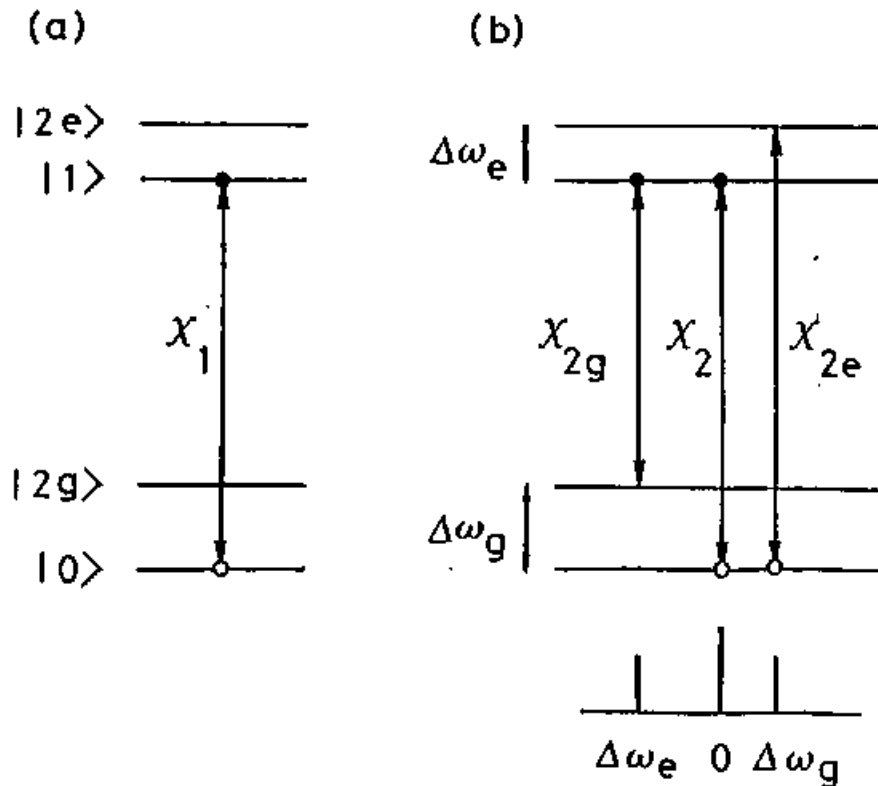
となる。式(4.4.27)を見れば明らかなように、エコー同様、同じ manifold 内の副準位間の差しか含まれないので、やはり不均一幅の影響は除去されているといえる。

ところで式(4.4.27)は式(4.4.20)のフーリエ変換にはなっていない。従って必ずしもエコーとホールバーニングは同じ均一構造を示すという保証はない。

更に計算を進めるにあたって、エコーのときと同じように RHM を用いる。

図4.18は  $\epsilon = 2$  (その他のパラメータはエコーのときと同じ) の場合の結果を示す。横軸は  $\Delta$  で、縦軸は

図4.17



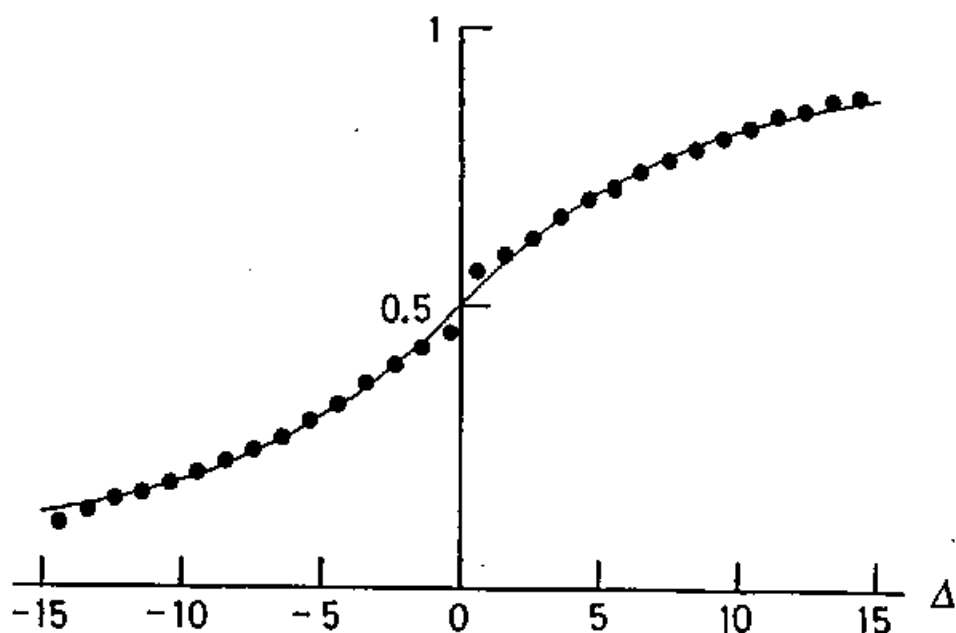
$$H(\Delta) = \int_{-\infty}^{\Delta} h(\Delta') d\Delta' \quad (4.4.28)$$

である。  $H(\Delta)$  はもし  $h(\Delta)$  がローレンツ型なら逆正接関数になる。 図 4.18 の実線は幅  $\gamma = 6.0$  のローレンツ型に対応する逆正接関数である。 点は RHM の数値計算の結果であり、概ね一致している。 この結果はしかもエコーの緩和とほぼ対応するものである。

このようにエコーとホールバーニングに関する限りは均一幅をブロッホ方程式で記述してもよいということになりそうである。 勿論特殊なハミルトニアンに対しては特殊な均一幅の形をあたえるであろうから、ブロッホ方程式よりも TMM の方がより一般的である。

次に稠密な遷移分枝があるときに狭いホールが掘ることができるかどうか調べてみる。 初め  $I = 15$  の基底副単位にいたとして、レーザー光による励起も含めて対角化する。 パラメータは  $\varepsilon = 2$ 、 $t = 1$  で、図 4.19 (a) は  $\chi = 1$ 、(b) は  $\chi = 0.001$  である。 なお図は式 (4.4.28) の  $H(\Delta)$  を表わしている。 矢印は中心 ( $\Delta = 0$ ) である。

図 4.18



(a)と(b)を比べると、 $\chi$ が3桁小さくなくても、すなわちレーザー光の強度を6桁小さくしてもホールの幅は狭くならないことが分かる。したがって、稠密な遷移分枝があるときは狭いホールを掘ることができない。どの程度稠密なら、このようなことになるのかはまだわかっていない。

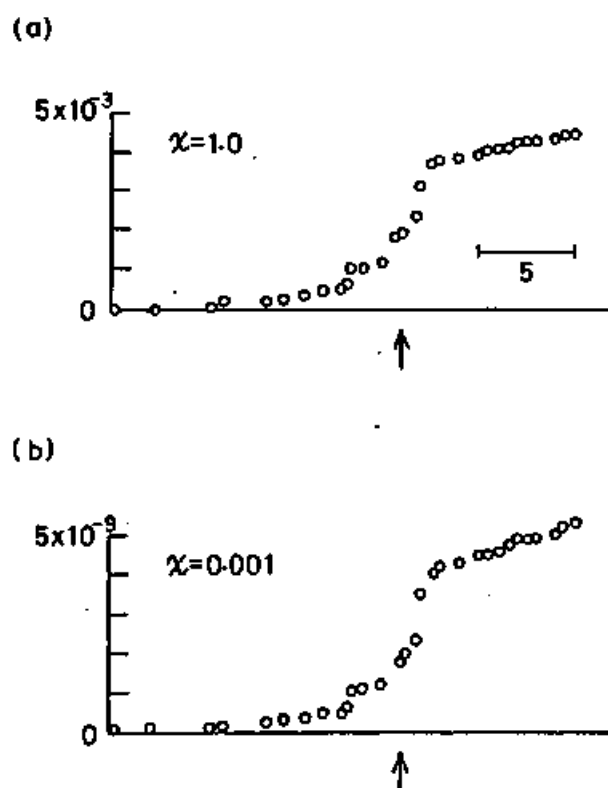
実際に観測されるホールは、 $\delta$ 関数的にホールバーニングをおこなったと仮定したときのホールのコンポリューションであると推定されるから、実験結果とTMMによる計算結果を比較するときは、計算結果の方はコンポリューションを求めている。

図4.20~22はそれぞれ磁場が1.5kOe、1.0kOe、0.5kOeの場合のホールの測定結果である。(a)は $\sigma_+$ 、(b)は $\sigma_-$ 、(c)は $\pi$ 遷移である。

概ね実験結果とTMMによる計算結果は傾向が一致している。この計算では自由に選ぶことができるパラメータはない。

(a)と(b)が示す均一幅については次の点が興味深い。 $\sigma_+$ ( $S_z = +\frac{1}{2}$ )と $\sigma_-$ ( $S_z = -\frac{1}{2}$ )とはスピン状態は異なるが、ゼーマンシフトの絶対値は等しい。したがって、局所磁場の揺らぎで均一幅が決まっているとすれば、ふたつの遷移の均一幅は等しく

図4.19





なければならない。ところが実験結果をみると、 $\sigma_2$ は $\sigma_1$ よりも広い。このことはTMMによる計算で説明できる。定性的には、 $\sigma_2$ は $\sigma_1$ よりも副準位間隔が狭いので、よりA1核の状態混合が大きく、そのために均一幅が広がっているのであろう。図4.14で示したように $\sigma_2$ は $\sigma_1$ よりs h f相互作用がの影響を強く受けているといってもよい。

なお常に実験結果の方が計算結果よりも広いが、これは計算で取り込んだs h f相互作用以外にも均一幅を与えるような原因が存在するためと思われる。例えば、結晶の不完全さによって、c軸がばらついていれば、実効的に磁場を傾けたことになり、電子スピン状態の混合がおこり、その結果、s h f相互作用による均一幅が増大することになる。また電子スピン間の相互作用によっても、電子スピン状態の混合がおこり、その結果、s h f相互作用による均一幅が増大することになる。

図4.20

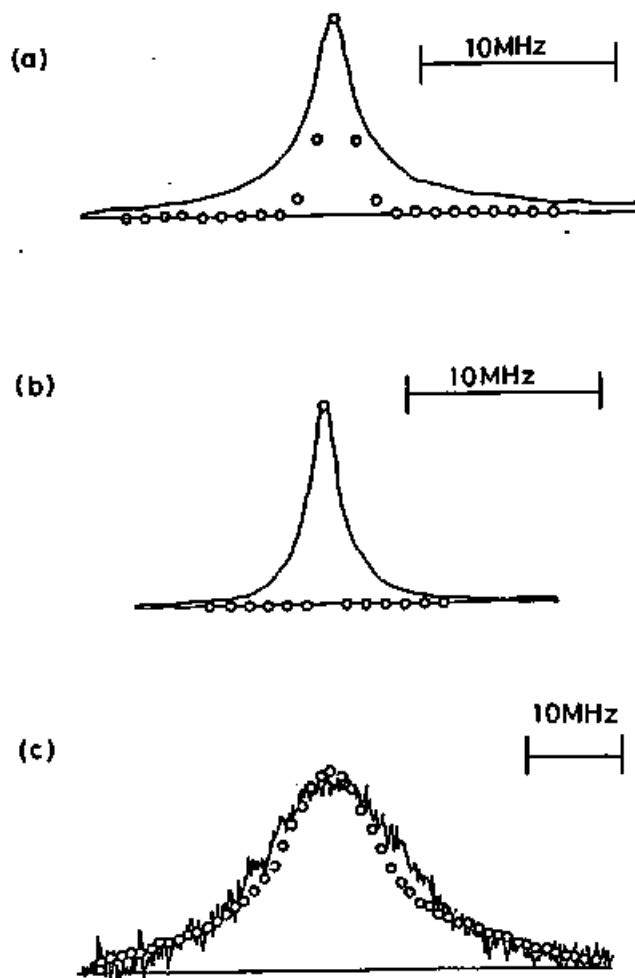


图 4.21

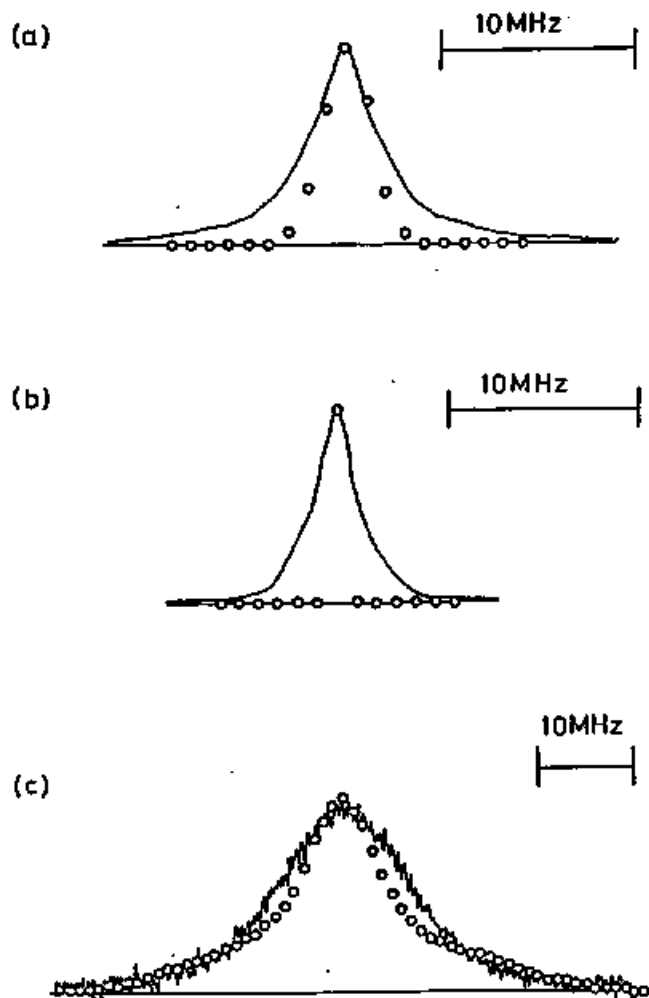
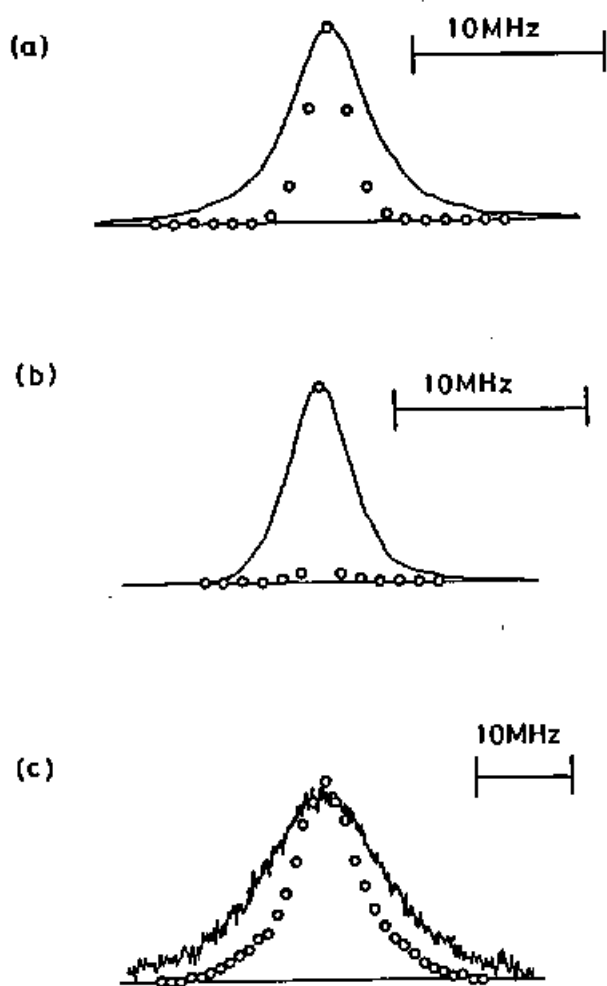


图 4.22



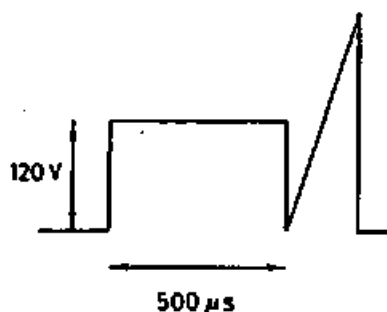
## § 5 パワーブロードニング

### § 5 . 1 実験

固体においては、飽和吸収、特にパワーブロードニングがブロッホ方程式によってうまく記述できないということが知られている。これは初め、核磁気共鳴の実験 [ 49 ] で発見され、その後、電子常磁性共鳴 [ 50 ]、光学的共鳴 [ 51 ] などでもみつまっている。特に最後の光領域でのパワーブロードニングの実験が報告されてから固体における位相緩和が詳しく議論されるようになってきた [ 52 ]。多くはストカスティック模型の変形であるが、これらの現象が TMM でも説明できるということを後で述べる。ここではルビー R<sub>1</sub> 線のパワーブロードニングについても同様の効果があるということを示す実験 [ 53 ] についてまず述べる。

実験方法はスペクトル拡散のそれとほとんど同じである。但し静磁場  $H_0$  は  $0.5 \text{ kOe}$  であり、シュタルク電場は図 5 . 1 に示すように第一パルスを長くとってある。第一パルスの継続時間  $T$  は  $0.5 \text{ ms}$  である。  $T$  は輻射緩和の寿命 ( $\sim 4 \text{ ms}$ ) より短いが、過

図 5 . 1



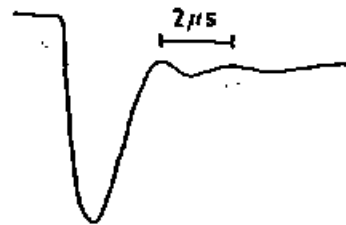
The Stark field applied to the sample ruby. During the first rectangular pulse an optical hole is burned and the hole shape is observed by sweeping the Stark field after the pulse.

渡的ホールバーニングの理論で述べたように、パワーブロードニングを調べるのに十分な長さである。Tは0.2msでも2msでもあまり変化しなかった。この磁場でのスペクトル拡散がないことも予め確認した。従ってホールの幅は第一パルスで掘ったホールのパワーブロードニングを表わしていることになる。第二パルス、すなわち鋸歯形シユタルク電場におけるプローブ光による広がりは一輻程度かせいぜいラビ周波数程度であって、ブロッホ方程式から予想されるパワーブロードニングの大きさに比べて小さいので、あまり重要ではない。

パワーブロードニングについて定量的に議論するためにはラビ周波数を知る必要があるので、 $H_z = 5 \text{ kOe}$ での光学的章動を観測し、その周期からラビ周波数( $\chi/2\pi$ )を求めた。その結果、図5.2に示すように $\chi = 2\pi \times 0.5 \text{ MHz}$ を得た。このときのレーザー光の出力は100%を試料に照射しており、NDフィルターをいれたときのラビ周波数は、ラビ周波数がレーザー光強度の平方根に比例することを使い、この値から推定した。光学的章動は第一パルスにおける過渡的吸収を観測すれば得られる。

さまざまなラビ周波数に対するパワーブロードニングの幅(FWHA)を図5.3に

図5.2



An optical nutation signal showing the Rabi frequency of 0.5 MHz, which is obtained for the full power of the laser and at  $H = 5 \text{ kOe}$  where  $T_2$  is long ( $\sim 20 \mu\text{s}$ ).

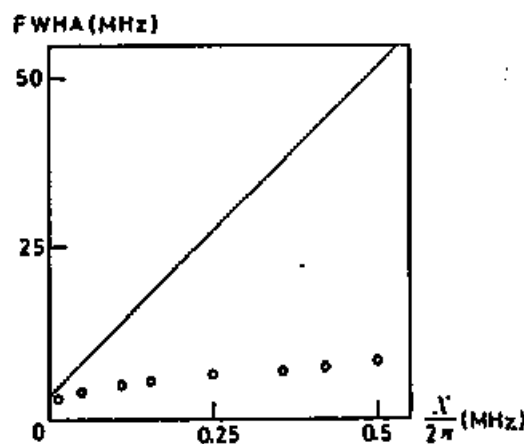
に示す。

前に述べたように、ブロッホ方程式から予想されるパワーブロードニングは  $2(\chi/2\pi)(T/T_2)^{1/2}$  である。次の式で  $S$  というパラメータを導入する。

$$2S = \text{FWHA} / \text{ラビ周波数}$$

するとブロッホ方程式からは  $S = (T/T_2)^{1/2}$  という結果がでてくる。実験結果からホールの幅の最小値  $4\gamma$  は  $3\text{ MHz}$  であり、 $\gamma = 1/(2\pi T_2)$  は  $3\text{ MHz} \times 1/4$  と推定できる。従ってもしブロッホ方程式が正しければ、 $2S$  は  $97.1$  になるはずである。この傾きを図 3.26 の実線で表わした。Pr<sup>3+</sup>:LaF<sub>3</sub> における実験でも  $S \sim 1$  という結果がでており、後述の TMM の予想と合致している。このルビーの実験ではレーザー光の最大出力の関係でラビ周波数をこれより大きくすることができないので、 $\chi$  を大きくしていったときに  $S \sim 1$  となるかどうかは判定できなかったが、実験結果(○印)がブロッホ方程式から予想される実線からはずれていることは明らかである。

図 5.3



Power broadening of the holes for the transition  $(-1/2)^4 A_2 \rightarrow (-1/2) \bar{E}(^2 E)$  in the sample I (0.0034 w%) at  $H = 0.5\text{ kOe}$ .  $\chi/2\pi$  is the Rabi frequency and FWHH is defined in the text. The solid line shows the slope expected from the Bloch equations and open circles represent experimental results.

## § 5 . 2 解析

パワーブロードニングについてTMMがどのような結論を与えるか考えることにする。ルビーR<sub>1</sub>線のホールバーニングについて先に行なった計算ではルビーR<sub>1</sub>線のハミルトニアンを実際に対角化した。これはレーザー光が十分に弱いときに正しい計算であって、レーザー光が強いつきはレーザー光の輻射場を含んだ全系のハミルトニアンを対角化しなければならない。これを厳密に行なうことは困難である。そこでまずパワーブロードニングがブロッホ方程式よりも狭い幅を持つことをTMMに基づいて定性的に議論し、次にその結果を、全ハミルトニアンとして、巨大なルビーR<sub>1</sub>線のハミルトニアンではなく、計算可能な程度に小さい乱雑ハミルトニアンを用いてパワーブロードニングをシミュレートして確認する。

もし位相緩和がなければ、二準位系のパワーブロードニングは図4.1(a)のようになる。すなわちホールバーニングの形は励起時間Tの逆数程度の構造を持ち、ラビ周波数 $\chi$ 程度の幅の包絡線を持っている。TMMでは均一幅は光遷移分枝の分布の幅であるから、それが $\gamma$ であるとする、それより細かい構造は平均化されて消えてしまうはずである。したがってTが $\gamma^{-1}$ より長くなると、ラビ周波数程度の幅の包絡線のみが残って、これがパワーブロードニングの幅になるであろう。固体では $T_1 \gg T_2$ なので、ブロッホ方程式から予想されるパワーブロードニングの幅 $\chi (T/T_2)^{1/2}$ よりもずっと狭い幅 $\chi$ が観測されることになるであろう。

## スピンロッキング

強い励起の場合は、まず中心系Cと輻射場Fから成る系C(F)を対角化するのが適当である。簡単のためFとCは共鳴していると仮定する。すなわち $\Delta = 0$ とする。この場合のC(F)のふたつの固有状態は

$$| + \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} | g \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} | e \rangle \quad (5.2.1)$$

と

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |g\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |e\rangle \quad (5.2.2)$$

である。

次に環境系 E との結合を考えると、 $|+\rangle$  と  $|-\rangle$  それぞれが多くの副単位群を持つ manifold になる。それを各々  $M_+$ 、 $M_-$  と書くことにしよう。C と E との相互作用  $V_E$  を書き下すと

$$\begin{aligned} V_E &= \sum_{I,J} \kappa_{IJ} \cdot \varepsilon_{IJ} |e\rangle \otimes |I\rangle \langle J| \otimes \langle e| \\ &= \sum_{I,J} \kappa_{IJ} \cdot \varepsilon_{IJ} (|+\rangle - |-\rangle) \otimes |I\rangle \langle J| \otimes (\langle +| - \langle -|) \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

となる。これを次の様に分解する。

$$V_E = V_{E+} + V_{E-} + V_{E+-} \quad (5.2.4)$$

但し

$$V_{E+} = \sum_{I,J} \kappa_{IJ} \cdot \varepsilon_{IJ} |+\rangle \otimes |I\rangle \langle J| \otimes \langle +| \quad (5.2.5)$$

$$V_{E-} = \sum_{I,J} \kappa_{IJ} \cdot \varepsilon_{IJ} |-\rangle \otimes |I\rangle \langle J| \otimes \langle -| \quad (5.2.6)$$

$$\begin{aligned} V_{E+-} &= -\sum_{I,J} \kappa_{IJ} \cdot \varepsilon_{IJ} |+\rangle \otimes |I\rangle \langle J| \otimes \langle -| \\ &\quad - \sum_{I,J} \kappa_{IJ} \cdot \varepsilon_{IJ} |-\rangle \otimes |I\rangle \langle J| \otimes \langle +| \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

である。ここで  $V_{E+-}$  を無視すれば、式(5.2.5)と式(5.2.6)を比べると  $V_E$  は  $M_+$  と  $M_-$  に対して交換可能な作用を与えていることがわかる。換言すれば  $M_+$  と  $M_-$  は同時対角化可能である。従って均一幅は 0 である。次に  $V_{E+-}$  の効果を考えてみる。この項は  $M_+$  と  $M_-$  の間の遷移を誘導するような項である。この項の存在のために

ロックされたスピンは緩和するであろう。M<sub>+</sub>とM<sub>-</sub>の間の間隔はよく知られている様に駆動場の励起の大きさを表わすラビ周波数χに一致する。従って、χとV<sub>±</sub>の代表値εを比べてみて、χとεが同程度かあるいは小さいときはM<sub>+</sub>とM<sub>-</sub>の間の遷移が誘導され、そのために有効磁場にロックされたスピンも緩和してしまうであろう。逆にχがεより大きいときは、V<sub>±</sub>の効果は小さくなる。これが所謂スピンロッキングと呼ばれる現象である。有効磁場にロックされたスピンの緩和時間がブロッホ方程式が予想するT<sub>2</sub>よりもずっと長い緩和時間を示すということがこれによって示された。

図5.4はRHMによる数値計算の結果である。パラメータは前の場合と同じである。数値計算では、始めからC(E, F)を対角化した。全ハミルトニアンは

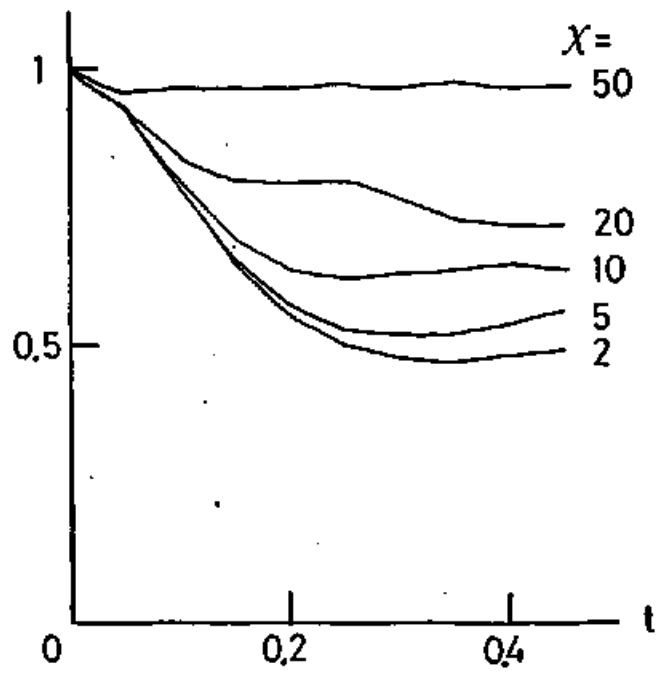
$$H = \begin{pmatrix} \omega_1 & v_{11} & \dots & v_{1N} & \chi/2 & 0 & \dots & 0 \\ v_{21} & \omega_2 & \dots & v_{2N} & 0 & \chi/2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{N1} & v_{N2} & \dots & \omega_N & 0 & 0 & \dots & \chi/2 \\ \chi/2 & 0 & \dots & 0 & \omega_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \chi/2 & \dots & 0 & 0 & \omega_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \chi/2 & 0 & 0 & \dots & \omega_N \end{pmatrix} \quad (5.2.8)$$

とした。v<sub>ij</sub> = ε<sub>ij</sub>/2はガウス分布(4.4.22)に従う乱数である。

ラビ周波数χが小さいときはエコーと同程度の時間で緩和しているが、大きくなると緩和しなくなるということが図に示されている。



图 5.4



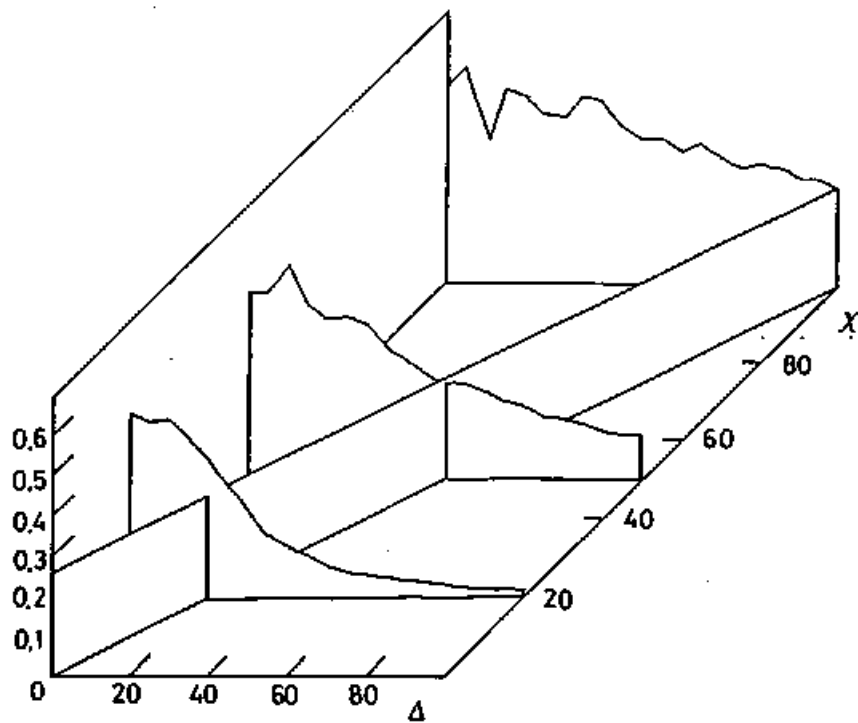
# パワーブロードニング

強い励起駆動場下の二準位系の振る舞いがブロッホ方程式からでてくる結果と異なるというのは、スピンロッキングの実験の他に、パワーブロードニングの実験がある。

パワーブロードニングのRHMを用いた数値計算の結果を図5.5に示す。ここで全ハミルトニアンは

$$H = \begin{pmatrix} \omega_1 + \Delta & v_{12} & \dots & v_{1N} & \chi/2 & 0 & \dots & 0 \\ v_{21} & \omega_2 + \Delta & \dots & v_{2N} & 0 & \chi/2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{N1} & v_{N2} & \dots & \omega_N + \Delta & 0 & 0 & \dots & \chi/2 \\ \chi/2 & 0 & \dots & 0 & \omega_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \chi/2 & \dots & 0 & 0 & \omega_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \chi/2 & 0 & 0 & \dots & \omega_N \end{pmatrix} \quad (5.2.9)$$

図 5 . 5



とした。 $\Delta$ はFとCの非共鳴周波数である。図5.5は、縦軸は励起状態  $|e\rangle$  にいる確率  $P_e(\Delta)$ 、すなわち励起状態の占拠数であり、横軸は $\Delta$ および $\chi$ である。 $\chi = 20$ 、 $50$ 、及び $100$ の場合について計算結果を示す。

図で三個のホールのグラフをよこぎる面は ( $P_e = 0.25$ ,  $\Delta = \chi$ ) を表わしている。概ね各ホールの半値幅がこの面に接することから、パワーブロードニングの幅 $\gamma$ は $\chi$ に一致するということがわかる。実際、Brewerらの実験結果[51]はこの計算結果を支持する。

このように弱い励起に対してはプロッホ方程式と同じ結果を、強い励起に対しては異なる結果を与えるという実験結果が、TMMで説明できるということがRHMを用いて示された。

強い励起光に対するスピンロッキングやパワーブロードニングの振る舞いは何を意味するか考えてみよう。

固体の光学過程における緩和現象が短時間領域において非マルコフ性が現われるということが相原によって指摘されている[56]。非マルコフ性とは外からの擾乱の相関時間 $\tau_c$ が0とはみなせなくなるという意味である。したがって相関時間 $\tau_c$ がもっとも短い時定数とはいえないような高速の過程、例えばスピンロッキングやパワーブロードニングのようにラビ周波数 $\chi$ が相関時間の逆数 $\tau_c^{-1}$ よりも大きい場合は、マルコフ仮説に基づくストカステックモデルは修正されなければならない。この線に沿って、Brewerらのパワーブロードニングの実験[51]の解釈を試みたのが花村、山ノ井ら、そしてBrewerら[52]である。ラビ周波数 $\chi$ が相関時間の逆数 $\tau_c^{-1}$ よりも大きい場合に位相緩和が抑制されるというのは、ラビ振動によって、環境系(彼等のいう熱浴)が基底状態と励起状態に及ぼす作用が平均化されて消えてしまうということである。これはスピンロッキングについてのTMMの議論で $|+\rangle$ と $|-\rangle$ の間隔が広がって $V_x$ による影響が小さくなるということと対応している。

彼等の理論は相関時間 $\tau_c$ を用いているという点で現象論であり、相関時間 $\tau_c$ 自体を導くことはできない。また位相緩和過程が単一の相関時間 $\tau_c$ というパラメータで記述できるということの妥当性は疑問である。

彼等は皆、結論として位相緩和時間 $T_2$ と同じ程度の相関時間 $\tau_c$ で実験結果と計算結果

を合わせているが、位相緩和が相関時間 $\tau_c$ よりも早くおこったり、あるいは同程度の時間領域でおこったりするとすれば、その位相緩和過程はもはや時間的に乱雑に揺らぐ外力によって引き起こされると仮定するストカステック模型よりもTMMで考える方が自然である。なぜなら $T_c$ の間は外力は揺らいでいないからである。

TMMは原理的には相関時間 $\tau_c$ のような自由に決められるパラメータを導入することなしに位相緩和を記述することができる理論であるといえる。実際にどうやって計算を実行するかはともかくとして、位相緩和ひいては緩和一般を微視的機構から説明しようとするればTMMを用いざるを得ないと思われる。

TMMは均一幅だけではなく、コヒーレントラマンビートのところで述べたように、均一構造によるコヒーレント過渡現象も記述する。同一の環境系（ルビーの場合、13個の近接A1核であった）が均一構造と均一幅の両方の原因になっている場合、TMMによって統一的に解析することが可能であり、ふたつを結びつけることが可能である。したがって、均一構造の測定がハミルトニアンの決定に役立つように、均一幅の測定もハミルトニアンの情報を与えてくれる。これはTMMでは可能であるが、現象論的模型では困難である。

## § 6 結論

結論を述べるにあたって、本論の要旨を以下にまとめる。

固体物性で重要な問題である緩和過程の微視的機構に立ち入った研究において、位相緩和過程の理解が必要とされる。なぜなら位相緩和は他の緩和に先だっておこり、他の緩和に影響を及ぼすからである。しかし位相緩和過程は実験的にも理論的にもまだ詳しい微視的研究は行なわれていない。ルビーは位相緩和に関する様々な研究が古くから多くなされている試料であって、位相緩和の微視的研究に最も適している。

緩和過程といえどもダイナミクスのひとつである以上、ハミルトニアンに基づいて理解することが最終的な目標になる。そこで二準位系の線幅を環境の二つの準位に対する作用が異なるということによって定義し、更にそれらの非可換性によって均一幅を定義した。これを均一幅の Two-manifold 模型 (TMM) と呼んだ。

TMMは自由誘導緩和、エコー、吸収、ホールバーニングで測定される均一幅を記述することがわかった。この限りではTMMという均一幅は従来のブロッホ方程式における現象論的な均一幅の概念と同じである。ところがスピンロッキングやパワーブロードニングなどの強励起光で駆動されたときの振る舞いはブロッホ方程式では記述できないが、TMMではうまく説明できた。

ルビー R<sub>1</sub>線 について均一構造及び均一幅の実験的研究を行なった。

先ず RF シュタルク電場中のルビー R<sub>1</sub>線 のコヒーレント過渡現象を調べ、LC回路のコヒーレンスをルビーの凍結核中に移すことができることを見出し、それを利用して高分解能のコヒーレントラマンビート分光を実行し、s h f相互作用を調べた。

次に過渡的ホールバーニング分光法による高分解能分光法を開発し、周波数領域でも s h f相互作用を調べた。また時間分解分光が可能であるという特徴を利用して、スペクトル拡散がないことから凍結核の存在を示した。

また実際に TMMによって s h f相互作用から均一幅を計算し、実験結果と定量的に比

較し、満足すべき一致を得た。最後にパワーブロードニングの実験によってTMMの示唆する現象を見出した。

本研究の結論は、希薄(0.0034wt%)なルビーの低温( $\sim 2$  K)、c軸に平行な磁場中(0.5~1.5 kOe)の $R_1$ 線の均一幅及び6 kOe付近のshf相互作用による均一構造がともに同じ機構によるものであり、凍結核の構造として統一的に記述できたということである。

ルビー $R_1$ 線の均一幅の濃度依存性や高磁場での均一幅の機構についてはまだわかっておらず、今後の研究に待たれる。しかしTMMはきわめて一般的な模型であるのでいろいろな均一幅に適用することができると思われる。

TMMをルビー $R_1$ 線以外の様々な具体的問題にも適用していくことは今後の課題であるが、一般にTMMは数値解にしろ解析解にしろ厳密解を求めることは難しく、計算法を工夫することが必要である。その点、最近報告された結晶中の不純物(中心)間の相互作用による均一幅をハミルトニアンから出発して計算を実行する方法[58]は注目される。

表 1

k	X [nm]	Y [nm]	Z [nm]
1	0.0	0.0	-0.272
2	0.139	0.236	-0.057
3	0.139	-0.236	-0.057
4	0.277	0.0	-0.057
5	-0.139	0.236	-0.216
6	-0.139	-0.236	-0.216
7	0.277	0.0	-0.216
8	-0.139	0.236	0.159
9	-0.139	-0.236	0.159
10	0.277	0.0	0.159
11	0.139	0.236	0.216
12	0.139	-0.236	0.216
13	-0.277	0.0	0.216

表 2

	$A_g$ [MHz]	$A_e$ [MHz]	$B_g$ [MHz $\cdot$ cm $^3$ ]	$B_e$ [MHz $\cdot$ cm $^3$ ]
k = 1	0.005	1.60	25.153	10.411
k = 2 ~ 4	2.7	3.088	19.901	16.751
k = 5 ~ 7	2.493	2.356	29.043	27.873
k = 8 ~ 10	2.061	2.221	25.523	20.855
k = 11 ~ 13	1.463	1.314	26.299	24.245

表 3

	k = 1	k = 2 ~ 4	k = 5 ~ 7	k = 8 ~ 10	k = 11 ~ 13
$Q_g$ [MHz]	0.253	0.141	0.189	0.192	0.179
$Q_e$ [MHz]	0.26	0.141	0.191	0.199	0.177
$\eta_g$	0.0	0.82	-0.43	-0.39	0.74
$\eta_e$	0.0	0.0	-0.1	-0.425	0.0
$\theta_{g1}$ [rad]	0.0	-0.008	-0.1	-0.24	-0.07
$\theta_{e1}$ [rad]	0.0	-0.075	-0.13	-0.284	-0.028
$\theta_{g2}$ [rad]	0.0	-0.02	0.14	0.07	-0.07
$\theta_{e2}$ [rad]	0.0	0.0	0.144	0.055	0.0
$\theta_{g3}$ [rad]	0.0	0.58	0.13	0.1	0.67
$\theta_{e3}$ [rad]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0



## 文献

- [ 1 ] N. A. Kurnit, I. D. Abella and S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* 13(1964)567;  
I. D. Abella, N. A. Kurnit and S. R. Hartmann, *Phys. Rev.* 141(1966)391.
- [ 2 ] A. Szabo, *Phys. Rev. Lett.* 25(1970)924;  
A. Szabo, *Phys. Rev. Lett.* 27(1971)323;  
P. E. Jessop, T. Muramoto and A. Szabo, *Phys. Rev.* B21(1980)926;  
P. M. Selzer, D. L. Huber, B. B. Barnett and W. M. Yen *Phys. Rev.* B17(1978)4979.
- [ 3 ] A. Szabo, *Phys. Rev.* B11(1975)4512;  
T. Muramoto, S. Nakanishi and T. Hashi, *Opt. Commun.* 21(1977)139.
- [ 4 ] M. W. Yen and P. M. Selzer, "Lase Spectroscopy of Solids",  
(Springer Verlag, Berlin, 1981).
- [ 5 ] W. M. Mims, "Electron paramagnetic resonance", ed. S. Geschwind,  
(Plenum, New York, 1972).
- [ 6 ] T. Endo, T. Muramoto, and T. Hashi, *Phys. Lett.* 99A(1983)128.
- [ 7 ] S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* 42(1979)168;  
S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* 70(1979)5834.
- [ 8 ] N. Laurence, E. C. McIrvine, and J. Lambe, *J. Chem. Phys. Solid*, 23(1962)515.
- [ 9 ] S. Meth, and S. R. Hartmann, *Opt. Commun.* 24(1978)100.
- [ 10 ] P. F. Liao and S. R. Hartmann, *Phys. Rev.* B8(1973)69.
- [ 11 ] P. F. Liao, R. Leigh, P. Hu and S. R. Hartmann, *Phys. Lett.* 41A(1972)285.
- [ 12 ] L. Q. Lambert, A. Compaan and I. D. Abella, *Phys. Lett.* 30A(1969)153.
- [ 13 ] T. Endo, S. Nakanishi, T. Muramoto and T. Hashi, *Opt. Commun.* 43(1982)359.
- [ 14 ] R. L. Shoemaker and R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* 28(1972)1430.
- [ 15 ] R. G. Brewer and E. L. Hahn, *Phys. Rev.* A8(1973)464;  
R. G. Brewer and E. L. Hahn, *Phys. Rev.* A11(1975)1641.
- [ 16 ] J. R. R. Leite, R. L. Sheffield, M. Ducloy, R. D. Sharma and M. S. Feld,  
*Phys. Rev.* A14(1976)1151.
- [ 17 ] E. W. Van Stryland and R. L. Shoemaker, *Phys. Rev.* A20(1979)1376.
- [ 18 ] S. Haroche, in "High resolution laser spectroscopy", ed. K. Shimoda,

(Spring-Verlag, Berlin, 1976).

- [ 19 ] J. Mlynek, N. C. Wong, R. G. DeVoe, E. S. Kinzer and R. G. Brewer,  
Phys. Rev. Lett. 50(1983)993:  
N. C. Wong, E. S. Kinzer, J. Mlynek, R. G. DeVoe and R. G. Brewer,  
Phys. Rev. B28(1983)4993:  
M. Mitsunaga, E. S. Kinzer and R. G. Brewer,  
Phys. Rev. Lett. 52(1984)1484.
- [ 20 ] W. Kaiser, S. Sugano and D. L. Wood,  
Phys. Rev. Lett. 6(1961)605.
- [ 21 ] T. Muramoto, S. Nakanishi, T. Endo and T. Hashi,  
Opt. Commun. 36(1981)409.
- [ 22 ] T. Endo, T. Muramoto and T. Hashi,  
Opt. Commun. 46(1983)47.
- [ 23 ] T. Muramoto, S. Nakanishi and T. Hashi,  
Opt. Commun. 24(1978)316.
- [ 24 ] A. Schenzle, N. C. Wong and R. G. Brewer,  
Phys. Rev. A22(1980)635.
- [ 25 ] M. Kunitomo, T. Endo, S. Nakanishi and T. Hashi,  
Phys. Lett. 80A(1980)84:  
M. Kunitomo, T. Endo, S. Nakanishi and T. Hashi,  
Phys. Rev. A25(1981)2235.
- [ 26 ] R. Boscaino, F. M. Gelardi and G. Messina,  
Phys. Rev. A28(1983)495.
- [ 27 ] T. Endo, S. Nakanishi, T. Muramoto and T. Hashi,  
Opt. Commun. 37(1981)369.
- [ 28 ] 村本孝夫、遠藤隆、 「レーザー研究」、(レーザー学会、大阪、1984)、12(1984)232.
- [ 29 ] A. Szabo,  
Proc. Intern. Conf. on Lasers '80, New Orleans, p374:  
L. E. Erickson,  
Phys. Rev. B16(1977)4731.
- [ 30 ] T. Endo, T. Muramoto and T. Hashi,  
Opt. Commun. 45(1983)122.
- [ 31 ] A. Abragam,  
"The principles of nuclear magnetism", (Oxford University, London, 1961), p85.
- [ 32 ] A. Abragam,  
"The principles of nuclear magnetism", (Oxford University, London, 1961), p44:  
F. Bloch,  
Phys. Rev. 70(1946)460:  
M. Sargent, M. O. Scully and W. E. Lamb, Jr.,  
"Laser Physics", (Addison-Wesley, Reading, Mass, 1974), p91.
- [ 33 ] N. C. Wong, S. S. Kano and R. G. Brewer,  
Phys. Rev. A21(1980)260.
- [ 34 ] L. Allen and J. H. Eberly,  
"Optics resonance and two-level atoms", (Wiley, New York, 1975).
- [ 35 ] L. I. Schiff,  
"quntum mechanics", (McGrow-Hill, New York, 1968).

- [ 36 ] H. C. Torrey, *Phys. Rev.* 76(1949)1059;  
R. G. Brewer and R. L. Shoemaker, *Phys. Rev. Lett.* 27(1971)631;  
R. G. Brewer and R. L. Shoemaker, *Phys. Rev. A*6(1972)2001.
- [ 37 ] A. Schenzle, N. C. Wong and R. G. Brewer, *Phys. Rev. A*21(1980)887.
- [ 38 ] M. Kunitomo, T. Endo, S. Nakanishi and T. Hashi, *Phys. Lett.* 80A(1980)84.
- [ 39 ] K. S. Gibson, *Phys. Rev.* 8(1916)38;  
D. E. McCumber and M. D. Sturge, *J. Appl. Phys.* 34(1963)1682.
- [ 40 ] S. Nakanishi, T. Endo, T. Muramoto and T. Hashi, *Opt. Commun.* 38(1981)419.
- [ 41 ] P. F. Liao and S. R. Hartmann, *Phys. Lett.* 44A(1973)361.
- [ 42 ] W. M. Mims, K. Nassau and J. D. McGee, *Phys. Rev.* 123(1961)2059.
- [ 43 ] T. Endo, T. Hashi and T. Muramoto, *Phys. Rev. B*30(1984)2983.
- [ 44 ] N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan and J. O. Artmann, *Phys. Rev.* 114(1959)445;  
W. J. C. Grant, *Phys. Rev.* 134(1964)A1554;  
W. J. C. Grant, *Phys. Rev.* 134(1964)A1565.
- [ 45 ] T. Endo and T. Muramoto, *Phys. Rev. B*29(1984)6043.
- [ 46 ] R. Boscaino, M. Brai and I. Cicaarello, *Phys. Rev. B*13(1976)2798.
- [ 47 ] R. G. DeVoe, A. Wokaun, S. C. Rand and R. G. Brewer, *Phys. Rev. B*23(1981)3125.
- [ 48 ] J. Hilgevoord and J. B. M. Uffink, *Phys. Lett.* 95A(1983)474.
- [ 49 ] A. G. Redfield, *Phys. Rev.* 98(1955)1787.
- [ 50 ] R. Boscaino, M. Brai, I. Cicaarello and M. W. P. Strandberg, *Phys. Rev. B*7(1973)50.  
R. Boscaino, F. M. Gelardi and G. Messina, *Phys. Rev. A*28(1983)495.
- [ 51 ] R. G. DeVoe and R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* 50(1983)1269.
- [ 52 ] E. Hanamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 52(1983)2258;  
E. Hanamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 52(1983)2267;  
E. Hanamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 52(1983)3678;  
M. Yamanoi and J. H. Eberly, *Phys. Rev. Lett.* 52(1984)1353;  
R. G. DeVoe and R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* 52(1984)1354;  
J. Javanainen, *Opt. Commun.* 50(1984)26;  
A. Schenzle, M. Mitunaga, R. G. DeVoe and R. G. Brewer, *Phys. Rev. A*30(1984)325;  
T. Endo, T. Muramoto and T. Hashi, *Opt. Commun.* 51(1984)163;

- M. Yamanoi and J. H. Eberly, J. Opt. Soc. Am. B1(1984)751;  
M. Yamanoi, "coherence and quantum optics V",  
ed. L. Mandel and E. Wolf, (Plenum, New York, 1984).
- [ 53 ] T. Endo, T. Muramoto and T. Hashi, Opt. Commun. 51(1984)163.
- [ 54 ] M. L. Mehta, "random matrices and the statistical theory of energy levels",  
(Academic, London, New York, 1976).
- [ 55 ] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 35(1975)1792;  
S. Kirkpatrick and D. Sherrington, Phys. Rev. B17(1978)4384;  
S. F. Edward and P. W. Anderson, J. Phys. F5(1975)965;  
F. Takano, and H. Takano, J. Phys. Soc. Jpn, 53(1984)2943.
- [ 56 ] M. Aihara, Phys. Rev. B25(1982)53;  
M. Aihara, Phys. Rev. B27(1983)5904.
- [ 57 ] J. L. Skinner, H. C. Andersen, and H. D. Fayer, Phys. Rev. A24(1981)1994.
- [ 58 ] L. Root, and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. 81(1984)5310;  
R. F. Loring, H. C. Andersen, and H. D. Fayer, J. Chem. Phys. 81(1984)5395.

## 謝 辞

端 恒夫 先生 (京都大学理学部) の研究指導に感謝する。

村本孝夫 先生 (滋賀大学教育学部) は全部の実験における共同研究者であった。中西俊介氏 (香川大学教育学部) と矢野隆治君 (京都大学理学部) には部分的に協力して頂いた。感謝したい。

福田行男 (京都大学理学部) 中塚宏樹 (筑波大学物理工学系) 両先生はじめ、端研究室及び (旧) 松岡研究室の方々との議論は有益であった。

昭和60年3月1日

遠藤 隆