

§ 1. はじめに

結晶表面の二次元電子励起状態のひとつである表面励起子は、結晶内部と同じ分子配列をもった表面第一層に生成されるために不均一輻の問題がほとんどなく、励起子の二次元的な性質を研究する上で理想的な系となることが期待される。アントラセンの表面励起子は、そのなかで最も詳しく研究されてきた。その他にもテトラセン [1]、B1I<sub>2</sub> [2] においても表面励起子の存在が知られている。また、表面ではないが、B1I<sub>2</sub> の積層欠陥においても、二次元励起子が観測されている [3]。

本研究では、アントラセンの表面励起子において、そのポラリトンの束縛状態である導波路モードを提案し、それが、発光、共鳴ラマン散乱、共鳴レーリー散乱において重要な役割を担っていることをみいだした。また、ポラリトンの非束縛状態である超輻射状態の存在を、共鳴ラマン散乱の実験結果からみいだした。

§ 2. アントラセンの表面励起子の発光

アントラセン結晶は、単位胞に2つの分子を含み、励起子状態は2つのダビドフ成分に分裂する。そのうち、b-ダビドフ成分は、遷移双極子の向きが、気相成長で得られる板状結晶のab-面に平行なことから、もう一方のac-ダビドフ成分より低エネルギー側にあるためフォノン放出による緩和を受けにくいことから、精密な光学的測定ができる。アントラセンのab-面において表面励起子が観測される理由は、ひとつには、励起子がかんかなり二次元的であり、ab-面に垂直な方向の空間分散は、ab-面内の空間分散に比べてかなり小さいことが関係している [4]。そして、サイトシフト効果によって、表面第一層の共鳴エネルギーは、第二層以下と比べて、 $200\text{ cm}^{-1}$ も高く、表面励起子の二次元性は、かなり保たれていると考えられる。

図1(a)に示すように、アントラセンの反射スペクトルには、内部の励起子による構造の中に、Iと示した大きな分散型の構造が現れ、表面にガスを吸着させるとそのエネルギーが移動する [5]。この構造は、表面第一層に局在した表面励起子によるものである。また、II、IIIの構造は、それぞれ、表面第二、三層に局在した励起子によるものである [5]。この反射スペクトルの形状は、連続体モデルを用いて、かなりよく再現できる。

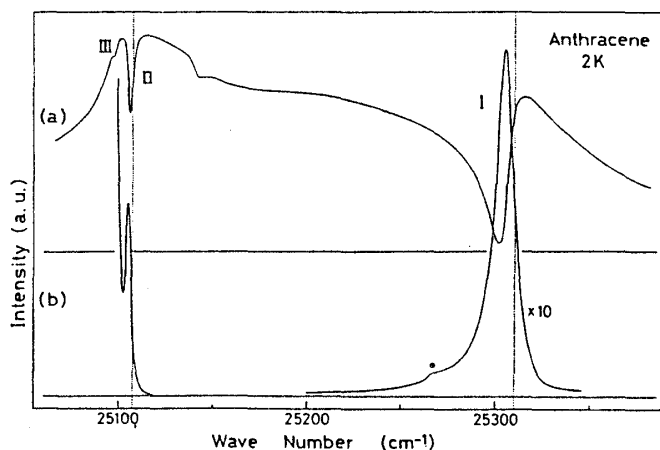


図1 アントラセン結晶の反射 (曲線 a) と発光 (曲線 b) スペクトル。

一方、表面励起子 I、II のエネルギーの所には、図 1 (b) に示すように、発光バンドが観測される。発光バンド I は、かなり大きなスペクトル幅をもっており、当初表面励起子の超輻射状態からの発光であると考えられた [6]。しかし、反射スペクトルの解析から求めた表面励起子の共鳴エネルギー（縦の点線）と比較して、少し低エネルギー側にずれており、表面励起子の超輻射状態からの発光とするモデルではうまく説明できない。

そこで、表面励起子の  $\beta$ -ダビッド成分におけるポラリトン効果を考察した [7]。二次元のスラブにおけるポラリトン状態は、TM-モードと TE-モードに分類される。TM-モードに関しては、既に、ATR 法によって観測されており [8]、内部の励起子による表面ポラリトン (TM-モード) と、TM-導波路モードの結合した状態が見いだされている。しかし、アントラセンの誘電率テンソルの非対角要素が零でないために、TM-モードは電磁気学的境界条件を満足できず、安定なモードとはならない。それに対して、TE-モードは、その条件を満足し、安定なモードとなる。

図 2 に、空間分散を無視して計算した TE-導波路モードの分散曲線を示した [7]。二次元のポラリトン状態では、波数ベクトルの層に垂直な成分は、領域によって異なるが、層に平行な成分は共通であり、状態を記述するのによいパラメータとなる。図 2 では、横軸に  $K_x$  ( $x$  軸は結晶の  $a$  軸方向) をとっている。ここで、水平な点線は、表面第一、二層に局在した表面励起子 I、II の共鳴エネルギーである。これから、TE-導波路モードは、それぞれの共鳴エネルギーの低エネルギー側に分散曲線を持つことがわかる。ここで無視した空間分散は、二次元格子の双極子和の計算結果から、この図の範囲ではほとんど無視できることがわかった [7]。また、 $K_x$  の小さい領域の太い実線で示した状態は、表面励起子の超輻射状態に対応する。外部の入射光は、この超輻射状態と直接相互作用することが出来るが、TE-導波路モードは、それが出来ない。図 1 (b) において現れた発光バンドは、それぞれの TE-導波路モードの存在するエネルギー領域に現れており、それが、単分子層の段差から発光しているものと考えられる。

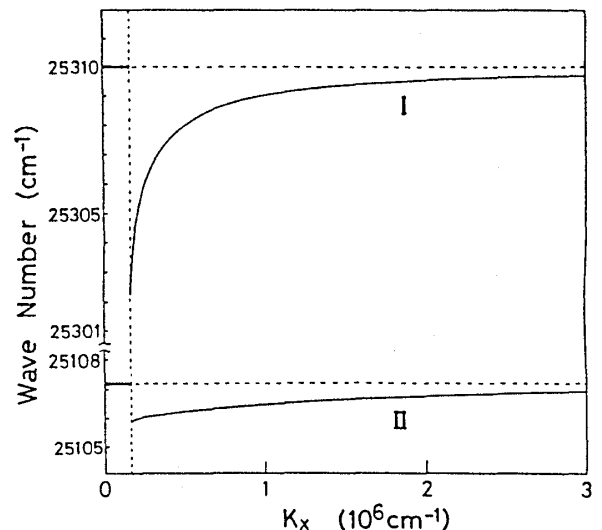


図 2 TE-導波路モードの分散曲線。

### § 3. 表面フォノンによる共鳴ラマン散乱

表面励起子発光の励起スペクトルには、表面フォノンによるラマン線が現れることが知られている [9]。我々は、窒素ガスレーザー励起の色素レーザーを励起光源に用いて、ラマンスペクトルを観測した。図 3 に示すように、矢印で示した励起エネルギーを少しずつ変化させたところ、黒丸と白丸で示したラマン線が、励起エネルギーといっしょに移動

し、その強度が励起エネルギーによって変化することがわかった。図4に、図3の黒丸で示した  $44\text{ cm}^{-1}$  のラマン線の強度を横軸に励起エネルギー（黒丸）と、ラマン線のエネルギー（白丸）をとって示した。これからわかるように、ラマン線は、二回共鳴している。それらは、入射光共鳴と散乱光共鳴に相当し、それぞれ、励起エネルギーとラマン線のエネルギーが表面励起子のエネルギーと一致する場合にあたる。ところが、共鳴の様子をよく見ると、入射光共鳴のときの励起エネルギーは、縦の点線で示した表面励起子の共鳴エネルギーに一致するが、散乱光共鳴のラマン線のエネルギーは、少し低エネルギー側にずれていて、ほぼ発光スペクトルの形状と似た共鳴を示している。

このような、入射光共鳴と散乱光共鳴の共鳴エネルギーの不一致は、それぞれの共鳴準位が互いに異なることを意味する。図5に示す様に、入射光の大部分は、平坦な面から入射し、超輻射状態に共鳴すると考えられる。そして、表面フォノンを出して、低エネルギー側の非共鳴状態に遷移し、平坦な面から発光し、ラマン線として観測されるものと考えられる。一方、励起エネルギーを高エネルギー側にもってゆくと、入射光は非共鳴となるが、フォノンを出して遷移する先の状態が共鳴するようになる。このとき、共鳴状態としては、TE-導波路モードが状態数の上で支配的となり、それが、単分子層の段差から発光するものと考えられる。

さて、入射光共鳴の様子から、超輻射状態のスペクトル幅を見積ることができる。図4から、その幅は、約  $20\text{ cm}^{-1}$  で、反射スペクトルの解析から求めた誘電関数の減衰による幅  $3.8\text{ cm}^{-1}$  と比べても明らかに大きい。このことは、表面励起子の寿命が超輻射によって短くなり、有限の幅を持ったためと考えることができる。この超輻射状態による吸収スペクトルは、点双極子モデル [10] によっても、また、連続体モデル [11] によっても計算することが出来る。これを、アントラセ

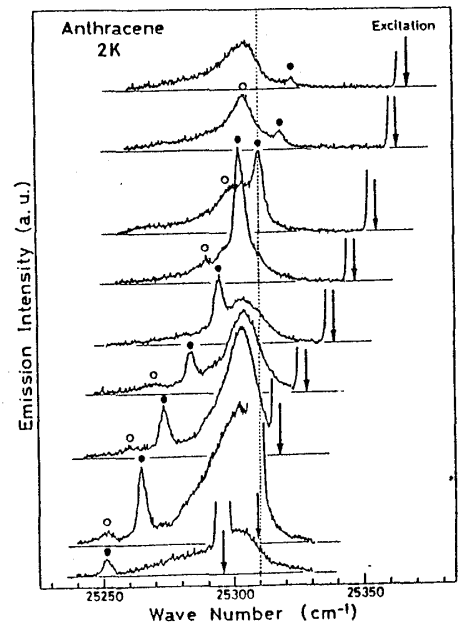


図3  $44\text{ cm}^{-1}$  (黒丸)と  $57\text{ cm}^{-1}$  (白丸)の表面フォノンによる共鳴ラマン散乱。

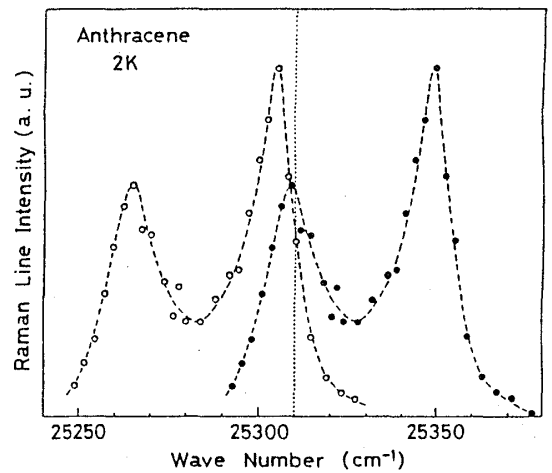


図4  $44\text{ cm}^{-1}$  のラマン線の強度。横軸は、励起エネルギー（黒丸）とラマン線のエネルギー（白丸）。

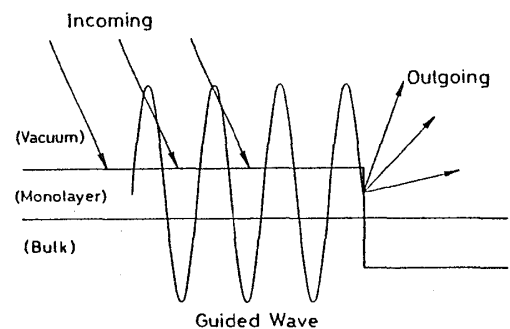


図5 ラマン散乱における入射光共鳴と散乱光共鳴の概念図。

ンにおいて見積ったところ、ほぼ実験結果を再現することができた。

#### § 4. TE-導波路モードによる共鳴レーラー散乱

図6は、表面励起子Iのスペクトル領域を覆う準白色光をアントラセン結晶表面に入射し、反射光から外れた角度から散乱光を観測したスペクトルである。表面励起子I付近に、共鳴的に増大する散乱光を観測した。この散乱光が単なる表面の凹凸によるものであるとすると、表面励起子のエネルギーのところで共鳴的に増大することが説明できない。このような散乱光は、準白色光のエネルギーを移動すると、表面励起子IIのところにも観測される。もし§3.で述べたような単分子層の段差からTE-導波路モードが発光する過程が起こるならば、逆に入射光の一部が、TE-導波路モードを直接励起する

ことも考えられる。そのようなTE-導波路モードが、単分子層に沿って波長程度か、それより長い距離を移動した後反対側の段差に到達し、再び光となれば、散乱光として観測されることが考えられる。この散乱光は表面にガスを吸着させると消えてしまう。これは、吸着によって表面励起子状態が乱され、ポラリトンとしての移動距離が短くなり、散乱光と通常の反射光との位相差がつかなくなり、ほとんど反射光と同じ方向に散乱されるために観測されなくなるものと考えられる。このような測定によって、表面の二次元励起状態の検出が出来、アントラセン以外の系にも応用できると考えられる。

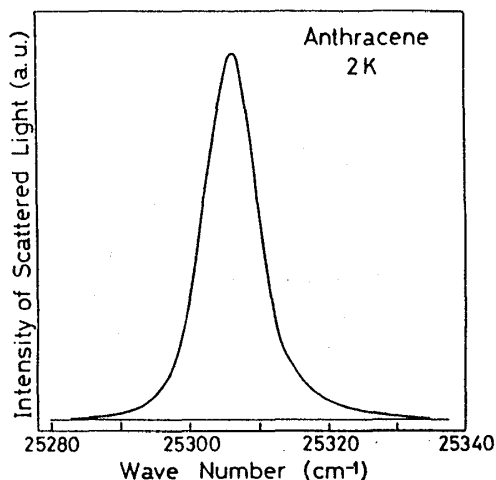


図6 共鳴レーラー散乱スペクトル。

#### 参 考 文 献

- [1] J.M. Turllet and R. Philpott: J. Chem. Phys. 62 (1975) 4260.
- [2] T. Komatsu, Y. Kaifu, T. Karasawa and T. Iida: Physica 99B (1980) 318.
- [3] W. Watanabe, K. Karasawa, T. Komatsu and Y. Kaifu: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 897.
- [4] Y. Nozue, M. Kawaharada and T. Goto: J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 4176.
- [5] M.R. Philpott and J.M. Turllet: J. Chem. Phys. 64 (1976) 3852.
- [6] V.I. Sugakov: Sov. Phys.-Solid State 14 (1973) 1711.
- [7] Y. Nozue, M. Kawaharada and T. Goto: J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 2570.
- [8] M.G. Sceats, K. Tomioka and S.A. Rice: J. Chem. Phys. 66 (1977) 4486.
- [9] M. Orrit, J. Bernard, J.M. Turllet and Ph. Kottis: Chem. Phys. Lett. 95 (1983) 315; J. Phys. Suppl. 44 (1983) C10-479.
- [10] M.R. Philpott: J. Chem. Phys. 60 (1974) 2520.
- [11] R. Fuchs, K.L. Kliewer and W.J. Pardee: Phys. Rev. 150 (1966) 589.