

## 光学過程における量子性と散逸

山口大学教養部 相原正樹

光を物質に入射したときに生ずる多種多様な光学現象は、非平衡系の統計力学において量子性と散逸が関与した問題を研究するための格好な舞台を提供する。そこでは、光と相互作用する局在電子、ボーズ粒子としての性格を持つ励起子、BCS状態に類似なペア相関を持つ電子正孔多体系と、それらに散逸性をもたらすフォノン系などが登場する。非平衡系の統計力学の具体的な研究対象としては遥動場中のスピン系がよく挙げられるが、そこで問題となるゼーマンエネルギーは熱エネルギーに比べて通常十分小さいとみなされるため、遥動場は高温極限、すなわち古典的に扱われることが多い。それに対して、光学遷移のエネルギーは熱エネルギーよりはるかに大きいために、フォノン系などの遥動場の量子性が重要となる。この熱平衡状態から遥かに離れた光励起状態が関与した光学現象の代表的な例が、共鳴2次光学過程と非線形光学過程である。共鳴2次光学過程は、入射光が物質の遷移周波数にほぼ共鳴したときに生ずる共鳴光散乱現象で、量子系での緩和現象が散乱光とルミネッセンスの相関において本質的な役割を果たす。この問題の発端は、Dirac や Hitler の有名な量子力学と量子電気力学の教科書ですでに扱われているが<sup>1,2</sup>、統計力学、光物性、量子光学の問題としては、約20年ほど前に実験と理論の両面から活発な研究が展開され、理論的には Huber、Hizniyakov、Kubo および Toyozawa らのグループにより大きな進展が見られた。この共鳴2次光学過程の問題は、パルス励起による時間応答の研究によりさらに興味ある展開を見せたが、それに関してはすで本誌その他で解説してある<sup>3</sup>。したがって、ここでは、共鳴2次光学過程とともに多光子過程をもたらす非線形光学過程について述べることにする。特に、量子系の非マルコフ的緩和現象、可逆過程と不可逆過程の関連性に焦点を絞ることにする。

光学現象における非マルコフ的緩和現象とは、光吸収に関与する遷移双極子能率の相関関数が指数関数的にならない緩和現象であり、光遷移エネルギーの熱浴による変調の相関時間が十分に短いと見なせない場合、つまり熱浴の記憶効果を見逃すことができない場合に生ずる。これは、ランダムな周波数変調を受けた振動子のスペクトルの一般的な問題として、例えば文献4に示される教科書に詳しく述べられている。そこでのポイントを簡単に述べると、変調の強さを  $D$ 、変調の相関時間を  $\tau_c$  としたとき、 $\alpha (\equiv D\tau_c)$  の大きさによってスペクトル形状が変化する。すなわち、運動による先鋭化の極限 (motional narrowing limit)  $\alpha \ll 1$  の場合にはローレンツ型のスペクトル、静的変調の極限  $\alpha \gg 1$  の場合にはガウス型のスペクトル、また、その中間の場合には中央部分はローレンツ的ですがその部分がガウス的であるような折衷型のスペクトルとなる。これを相関関数の時間的振舞いで見れば、短時間領域ではガウスの減衰で長時間領域では指数関数

的減衰となる。つまり、 $\alpha \ll 1$  の場合には振動子の減衰は不可逆的、逆に  $\alpha \gg 1$  の場合は可逆的である。しかしこの可逆性と不可逆性のクロスオーバーは、いかに述べる非線形光学応答よって初めて明確に捉えることができるのである。

非線形光学とは、一般に入射光の強度が強くなったときに起こる現象で、光高調波発生、光双安定性、ホール・バーニング、光パラメトリック効果、フォトン・エコー、光カー効果、などまことに多種多彩である。その特長を一言でいえば、弱い入射光の場合の重ねあわせの原理（すなわち線形性）からずれる光学現象とすることができる。すなわち、例えば2種類の光励起を同じ物質に行い、それぞれの光励起がもたらす光学応答を単に足したのから外れた光学応答に着目するのである。2種類の光励起として典型的なのは2周波数励起と2連光パルス励起であり、前者は励起光の周波数差に依存した光学応答（コヒーレント・反ストークス・ラマン散乱、共鳴レーザ型光混合など）、後者の場合には励起光パルスの時間差に依存した光学応答（フォトン・エコーなど）に着目する。この非線形光学効果が非平衡系の性質を探る上で重要であると主張する理由は、上記の非線形性を利用することにより着目する特定の量子過程を選択的に抽出して観測する手段を提供するからである。特に、2連光パルス励起によるパラメトリック型の非線形光応答は第2パルスの時間反転性を利用したものであり、それによって非マルコフ的緩和現象における可逆現象と不可逆現象のクロスオーバーに関するより突っ込んだ考察が可能となる。

さて、光パルスによる過渡的非線形光学現象について具体的に述べる前に、光励起された凝縮系での緩和現象について説明しておこう。固体などの凝縮系では、光励起された電子系は輻射緩和の他に、多くの自由度を持つ原子核の集団運動（以下では、フォノン系を例にとりて考える）との相互作用によっても様々な緩和現象を示す。そして、それらは電子とフォノンの結合の強さによって定量的のみならず定性的にも異なった様相を呈することに留意しなければならない。まず最初にルビーなどに代表される比較的狭いスペクトルを持つ弱結合系における緩和現象について考察してみよう。光励起された系の緩和現象には、輻射緩和に代表されるエネルギー緩和の他に位相緩和と呼ばれる緩和現象がある。コヒーレントな光によって生成された基底状態と励起状態の量子力学的重ね合わせの状態での電子の確率分布は、両状態間のエネルギー差に対応した振動数で振動し、その振動双極子からはコヒーレントな発光が生ずる。この発光はインコヒーレントな自然放出と異なり、フォトン・エコーなどのコヒーレントな光学現象をもたらすが、それは以下で述べる様に、エネルギー緩和時間（即ち励起状態の寿命）よりも速い位相緩和時間で減衰する。電子系のエネルギー固有値は広いスペクトル分布を持つフォノンとの相互作用により複雑に変化するが、その変化の時間スケールは格子振動の平均周期程度（通常ピコ秒以下）で非常に速い。即ち、電子フォノン相互作用は遷移周波数のランダムな揺らぎを引き起こしているともみなすことができる。その結果、基底状態と励起状態の間の位相相関、即ち原子系のコヒーレンスが消失し、単なる古典統計力学的な確率分布に不可逆的に移行する。このコヒーレンスの減衰を純位

相緩和といい、後で示すように純位相緩和定数  $\Gamma = D^2\tau_c$  によって特徴づけられる。ただし、 $D$  は電子フォノン相互作用強度、 $\tau_c$  は周波数揺らぎの相関時間である。重ね合わせの状態の減衰は当然励起状態の寿命にも依存するので、エネルギー緩和も含めた緩和定数を位相緩和定数と呼び上で述べた純位相緩和定数と区別する。

ここで位相緩和は、電子とフォノンの結合が十分に弱い、いわゆる弱結合系でのみ明確に定義された概念であることを指摘しておこう。上で位相緩和は遷移周波数のランダムな揺らぎによって引き起こされると言ったが、それがランダムと見なせるがどうかは着目している時間スケールによる。弱結合系では緩和が十分に遅いのでその時間スケールでは遷移周波数の時間変化はランダムと見なせ、位相緩和が意味を持つ。このことは、フォノン系のスペクトルが緩和による電子系のスペクトル広がり比べて十分に広くフォノン系を熱浴と見なすことができる、と言っても同じである。これに対して、電子フォノン相互作用強度が大きくなり位相緩和の時間スケールが格子振動の平均的周期に近づくと、もはやフォノンによる影響は単なるランダムな周波数揺動とは見なせなくなる。凝縮系において顕著になるこの様な超高速緩和現象においては、一般にコヒーレンスは緩和定数では記述できない非指数関数的な減衰を示す。これを、非マルコフ的位相緩和現象と呼び、一般に系と熱浴との相互作用が強く緩和の時間スケールが熱浴の相関時間  $\tau_c$  と同程度に短い場合に生ずる。これは、電子フォノン系に限らず凝縮相における種々の緩和現象において重要な問題である。更に結合が強くなると、遷移エネルギーの揺らぎではなくその時間変化そのものを問題としなければならない。その場合は、位相緩和とエネルギー緩和は厳密に区別できる概念ではなくなり、後述するようなフォノン系のダイナミクスが直接に関与した格子緩和過程となる。

さて、原子分子系を主な対象として出発した非線形光学の理論においては、熱浴（揺動場）による緩和現象を単に緩和定数で記述したものがほとんどである。しかし、上で述べたいわゆる凝縮系では熱浴の自由度を陽に考慮に入れた微視的視点からの定式化が必要である。つまり、凝縮系での種々の超高速緩和現象は、単に緩和現象が速いという事ではなく、緩和定数では記述できないような電子フォノン相互作用のダイナミクスを反映した質的に異った非線形光応答が生ずるからである。

光とフォノン系と同時に相互作用する2準位電子系のハミルトニアンは

$$H(t) = H_0 + H_1(\vec{r}, t) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} H_0 &= H_g |g\rangle\langle g| + H_e |e\rangle\langle e| \\ &= H_g + (\epsilon + V) |e\rangle\langle e| \end{aligned} \quad (2)$$

$$H_1(\vec{r}, t) = -|g\rangle\mu\langle e|E^*(\vec{r}, t) - |e\rangle\mu^*\langle g|E(\vec{r}, t) \quad (3)$$

と表される。ただし、 $H_g$  と  $H_e$  は電子的な基底状態と励起状態の部分空間でのフォノン系のハミルトニアンであり、また  $\varepsilon \equiv \langle H_e - H_g \rangle$  は Franck-Condon エネルギー、 $V \equiv H_e - H_g - \varepsilon$  である。ただし、 $\langle \dots \rangle \equiv \text{Tr}_{(\text{ex})}[\dots \rho_{\text{eq}}]$ 、 $\rho_{\text{eq}} \equiv e^{-\beta H_s} \text{Tr}(e^{-\beta H_s})$  である。 $E(\vec{r}, t)$  は入射光の電場の複素振幅、 $\mu$  は遷移双極子能率の大きさである。 $V$  は電子遷移エネルギーの電子フォノン相互作用によるシフト (変調) という意味を持つが、それは一般にフォノン系の演算子であるためその解釈には注意しなければならない。 $V$  の時間変化は、相互作用表示で、

$V(t) = \exp(iH_g t) V \exp(-iH_g t)$  で表され、 $H_g$  のスペクトル広がり の逆数程度 (通常ピコ秒よりも短い) の時間スケールで変化する。この遷移エネルギーの変調  $V(t)$  を古典的な確率過程とする取り扱いもあるが、電子との相互作用によって引き起こされる格子系の運動とその量子効果を考慮に入れるために、ここでは  $V(t)$  を演算子とする微視的取り扱いをする。局在電子でなく励起子の場合にはフォノン系の影響を励起子エネルギーの変調という形には書き表せないが、それについてはここでは省略する。通常原子核の運動は電子の運動に比べて十分に遅いので、光励起によって電子状態が変化する間は原子核は静止しているとみなせる場合が多い。上式において、遷移双極子能率の電子状態に関する行列要素  $\mu$  を c 数とするコンドン近似を用いた。

求めるべき誘起分極は

$$\begin{aligned}
 P(t) &= N \text{Tr} \left[ (|g\rangle \mu \langle e| + |e\rangle \mu^* \langle g|) \rho(t) \right] \\
 &= N \text{Tr}_{(e)} (\mu \langle e | \rho(t) | g \rangle) + c.c.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

の様に統計演算子の非対角要素で表される

( $N$  は双極子密度)。いま、3 次の非線形光学過程に着目すると、Liouville 方程式

$$i \frac{d}{dt} \rho(t) = [H_0 + H_1(t), \rho(t)]
 \tag{5}$$

の解の 3 次の摂動項

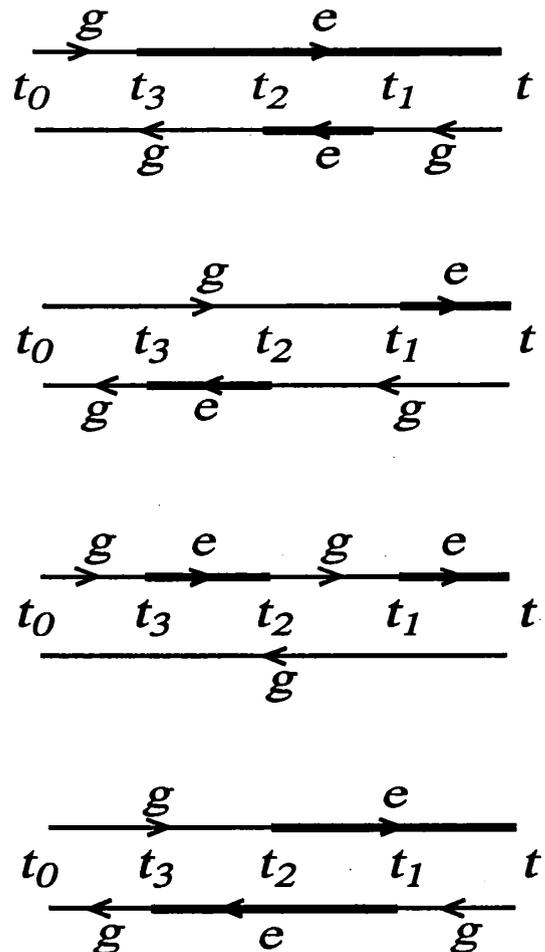


図1 3次の非線形光学過程を表すファインマン・ダイアグラム

$$\rho^{(3)}(t) = i \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 e^{-iL_0(t-t_1)} L_1(t_1) e^{-iL_0(t_1-t_2)} L_1(t_2) e^{-iL_0(t_2-t_3)} L_1(t_3) \rho(t_0) \quad (6)$$

を評価する必要がある。\$L\_0\$ と \$L\_1(t)\$ はそれぞれ \$L\_0 \dots \equiv [H\_0, \dots]\$ と \$L\_1(t) \dots \equiv [H\_1(t), \dots]\$ で定義される Liouville 演算子である。

以下で解説する2連光パルス励起による非線形光学効果の利点は具体的には主に2つある。第一は、フォトン・エコーでよく知られているように不均一スペクトル広がりには埋もれた均一広がり(すなわち緩和現象)を観測できることである。第2に、実時間で直接追跡するのは困難なピコ秒以下の非常に速い緩和現象でも、信号光の時間積分強度を励起パルスの時間間隔の関数として捉えられることである。すなわち、すでに述べたように、2連光パルスによる非線形光応答は、単一パルスによる応答の単なる重ね合わせでは記述できない複数パルス励起そのものによる応答だからである。2連光パルスの電場は

$$E(\vec{r}, t) = E_1(t) e^{i(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega_1 t)} + E_2(t - \tau_s) e^{i(\vec{k}_2 \vec{r} - \omega_2 t)} \quad (7)$$

と表される。ただし、\$E\_{1,2}(t)\$ は原点にピークを持つ両パルスの包絡線関数であり、\$\tau\_s\$ はパルス間隔である。光パラメトリック効果により \$2\vec{k}\_2 - \vec{k}\_1\$ 方向に放出される信号光に関するプロセスのファインマン図形を図1に示す。ここでは、十分な時間分解能のある入射パルスを考えているので、2つのパルスの重なりは小さいとする。その場合は、図1の最初の2つのダイアグラムからの寄与は無視できる。また、凝縮系では、誘起電子分極の減衰は励起状態の寿命に比べてはるかに速いので、図1の下2つの過程は以下のようにまとめて表すことができる；

$$\begin{aligned} \langle e | \rho^{(3)}(t) | g \rangle &= i \mu (\mu^*)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{\text{Min}(t_1, t_2)} dt_3 E(\vec{r}, t_1) E(\vec{r}, t_2) E^*(\vec{r}, t_3) \\ &\quad \times e^{-iH_s(t-t_1)} e^{-iH_s(t_1-t_3)} \rho_{eq} e^{iH_s(t_2-t_3)} e^{iH_s(t-t_2)} \end{aligned} \quad (8)$$

上式を時間順序付けされた指数関数

$$\text{Texp} \left[ -i \int_{t_0}^t dt' V(t') \right] = e^{iH_s t} e^{-i(H_s + V)(t-t_0)} e^{-iH_s t_0} \quad (9)$$

を用いて書き直す。そこに表れる4つの指数関数演算子の積のトレースは、キュミュラント展開して2次までとる近似では、

$$\begin{aligned} & \ln \left\langle e^{iH_s(t_2-t_3)} e^{iH_s(t-t_2)} e^{-iH_s(t-t_1)} e^{-iH_s(t_1-t_3)} \right\rangle \\ & = -i\varepsilon(t-t_1-t_2+t_3) + S(t-t_3)^* - S(t_2-t_3)^* - S(t_1-t_3)^* \\ & \quad - S(t-t_1) - S(t-t_2)^* + S(t_1-t_2)^* \end{aligned} \quad (10)$$

となる。ただし、

$$S(t) \equiv \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle V(t_1)V(t_2) \rangle \quad (11)$$

で、電子フォノン相互作用の2次のキュムラントとよばれる。(8)と(10)を(4)に代入すると、求めるべき3次の非線形誘起分極が

$$\begin{aligned} P^{(3)}(t) & = iN|\mu|^4 e^{-i\varepsilon t} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{\text{Min}(t_1, t_2)} dt_3 \\ & \quad \times E_2(t_1)E_2(t_2)E_1(t_3)^* e^{i(\varepsilon-\omega_2)(t_1+t_2)-i(\varepsilon-\omega_1)t_3} \\ & \quad \times e^{S(t-t_3)^* - S(t_2-t_3)^* - S(t_1-t_3)^* - S(t-t_1) - S(t-t_2)^* + S(t_1-t_2)^*} + c.c. \end{aligned} \quad (12)$$

の様に求まる。

上式を用いて具体的な結果を得るには、数値積分によらなければならないが、その前にまず、励起パルス光の時間幅が十分に短い場合を考察しよう。その場合の統計演算子の非対角要素は

$$\langle \langle e | \rho^{(3)}(t) | g \rangle \rangle = i\theta_1^* \theta_2^2 e^{i(2\bar{k}_2 - \bar{k}_1) \cdot \bar{r}} e^{-i\varepsilon(t-2\tau_s)} \langle U(-\tau_s)U(t-\tau_s) \rangle \quad (13)$$

の様に表せる。ただし、

$$\theta_i = \mu^* \int_{-\infty}^{\infty} dt E_i(t) e^{i(\varepsilon-\omega_i)t} \quad (14)$$

$$U(t) = e^{iH_s t} e^{-i(H_s+V)t} = \text{Texp} \left[ -i \int_0^t ds V(s) \right] \quad (15)$$

である。(13)は、原子の分布に関して積分すれば信号光は $2\bar{k}_2 - \bar{k}_1$ 方向に放出されること、またの不均一広がりに関して積分すれば $2\tau_s$ の時刻にフォトン・エコーが現れることを示す。そして、よく行なわれる位相緩和時間を用いた解析では(8)の平均は単に $\exp(-t/T_2)$ を与える。従ってエコーの時間積分強度はパルス間隔の関数として $\exp(-4\tau_s/T_2)$ で減衰し、それから不均一広がり隠されている位相緩和時間を観測することが出来る。

しかし、位相緩和時間を用いることが許されるマルコフ極限以外の一般の場合には、(13)の平均は $\tau_s$ に依存し、また単なる指数関数にはならない。この電子フォノン系の位相緩和の非マルコフ性を反映した時間特性は、以下で述べる様な更に興味深い非線形過渡応答を引き起こす。それが顕著に生ずる比較的結合が強い系では(13)の平均は通常ピコ秒以下のフォノン系の相関時間程度で減衰してしまうので、上で述べた $\varepsilon$ の分布による通常の意味での不均一広がりは無視してよい。

$U(t)$ は吸収スペクトルと関係した演算子であるが、(13)で表される非線形分極を与える量は更に $U(t)$ の相関関数で表される。(13)の平均を評価する際に指数関数の肩で $V$ について展開し(キュムラント展開)2次の項までとると、信号光強度は時間に依存しない比例因子を除いて

$$I^{(3)}(t) = |P^{(3)}(t)|^2 = e^{-2[2S_r(t-\tau_s)+2S_r(\tau_s)-S_r(t)]} \quad (16)$$

となる。ただし、

$$S_r(\tau) = \text{Re} \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle V(t_1)V(t_2) \rangle \quad (17)$$

である。証明は省略するが、1次の電子フォノン相互作用の場合には上式は相互作用強度によらず厳密である。また、2次の電子フォノン相互作用を考慮する場合でも、それが十分に弱ければ上式は良い近似になる。(16)は、以下に述べるように凝縮系での短い2連パルス励起による過渡的非線形光学効果を表す基本式である。

まず、長時間領域、すなわち電子フォノン相互作用の相関時間

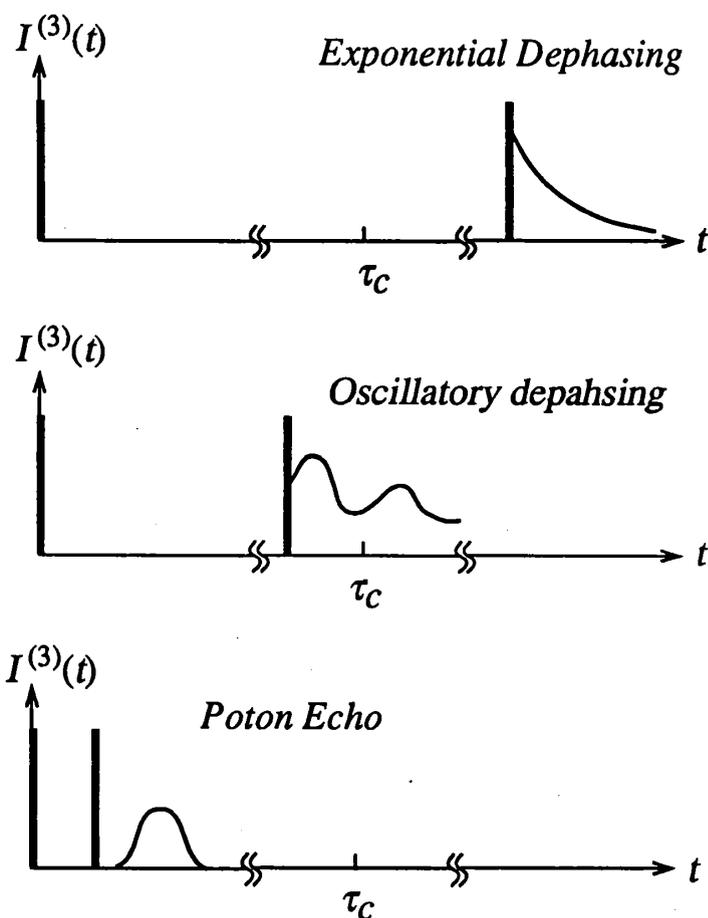


図2 過渡的光パラメトリック応答の概略図 (励起パルスが短い極限の場合)

$$\tau_c = D^{-2} \int_0^{\infty} dt \langle V(t)V(0) \rangle \quad (18)$$

$(D^2 = \langle V^2 \rangle)$  より十分に長く、系がマルコフ的に振舞う時間領域での信号光強度の時間変化を見てみよう。この場合は

$$S_r(t \gg \tau_c) \approx \frac{1}{2} D^2 \tau_c t \quad (19)$$

となり、(16) は

$$I^{(3)}(t \gg \tau_c) \approx e^{-J(0)t} \approx e^{-(2/T_2)t} \quad (20)$$

となる (パワースペクトラム  $J(\omega)$  の定義については (23) 式を参照)。信号光強度は位相緩和時間で指数関数減衰を良く知られた結果と一致する。上記のようなマルコフ極限ではないが、

$$\text{比較的弱結合の場合は } P^{(3)}(t) \approx \langle U(-\tau_s) \rangle \langle U(t-\tau_s) \rangle$$

の様に近似できる。この場合は、第2パルスの入射時刻後の時間  $t' = t - \tau_s$  を用いると強度の時間依存性は  $\langle U(t') \rangle^2$  となり  $\tau_s$  によってその形は変化せず、吸収スペクトルのフーリエ変換によって決る。時間積分強度の  $\tau_s$  依存性も  $\langle U(\tau_s) \rangle^2$  となり、信号光強度の時間変化と同一になる。

逆に、相関関数が一定  $\langle V(t_1)V(t_2) \rangle \approx D^2$  とみなせる十分に短い時間領域では、(17) は

$$S(t \ll \tau_c) \approx \frac{1}{2} D^2 t^2 \quad (21)$$

となり、(16) より

$$I^{(3)}(t \ll \tau_c) \approx \exp\left[-\frac{1}{4} D^2 (t - 2t_s)^2\right] \quad (22)$$

を得る。これは、 $2\tau_s$  の時刻に強度が最大になるフォトン・エコーであるが、先に述べたの電子遷移エネルギー  $\varepsilon$  の単なる分布によるフォトン・エコーとは原因の異なるエコー現象が出現することを示している。長時間領域では (20) のような不可逆的な位相緩和を表す表式 (16) が、短時間領域では誘起双極子の減衰の可逆性を反映したエコー現象を表す点に注目して欲しい。すなわち、(16) 式によって、不可逆過程から可逆過程へのクロスオーバーが明確に示されている。(22) は、相互作用の詳細にはよらず短時間領域では常に表れる一般的なものである。しかし、(22) が文字通りエコーとみなされるためにはその幅  $D^{-1}$  が  $\tau_s$  より短い必要があり、その意

味で強結合系に特有な現象である。このエコーは、結晶場の空間的な不均一性などによる原子系集団としての不均一幅によるものではなく、個々の強結合系に内在した“不均一幅”に起因するものである。すなわち、光励起直後の格子緩和が起こる前は、配位座標空間での垂直なフランク・コンドン遷移の集まりは互いに独立なので、それが広い意味で不均一幅と同様な役割を果たす。

以上、過渡的光パラメトリック効果の信号強度(16)が、長時間領域では指数関数的位相緩和現象、また短時間領域ではフォトン・エコー現象を示

す事を述べた。その中間領域では系の格子緩和のダイナミクスを繁栄した特徴的な非マルコフ的振舞いをするが、その詳細については、文献5を参照されたい。格子緩和現象は、共鳴光散乱の時間分解スペクトルを用いて観測する可能性も指摘されているが、以下の2つの点で過渡的非線形光学効果を用いた方法が有利であろう。第1に、格子緩和は通常サブピコ秒時間領域の超高速緩和現象であり実時間での直接観測は困難であるが、励起パルス列の時間間隔 $\tau_s$ の関数として同等の情報が得られるという利点を有する。第2に時間分解スペクトルに拘る量子論的不確定性関係とは抵触せず、強結合系以外でも精度の良い実験データが得られる事である。

以上は、励起パルスの時間幅が短い極限の場合であったが、次に、それが有限の場合について述べよう。励起パルスの時間幅が短い極限の場合は、励起パルスのスペクトルはホワイトとなるためエネルギーに関する情報は得られない。強結合系においては、その吸収スペクトルはかなり広く、光パラメトリック時間応答の励起光周波数依存性も非マルコフ的緩和現象の本質を探る上で有用な情報を提供する。(11)で定義された二次のキュムラント $S(t)$ は、相互作用の相関関数のフーリエ変換

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle V(t)V(0) \rangle \quad (23)$$

を用いて、

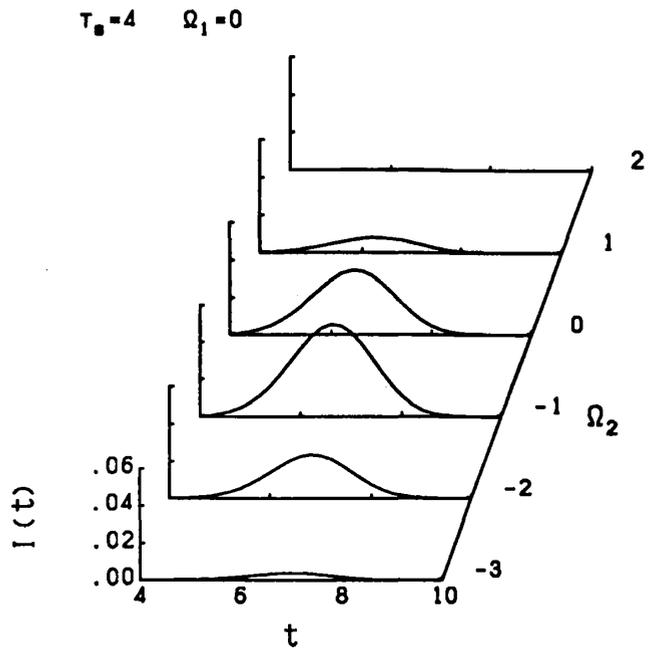


図3 信号光強度の時間依存性

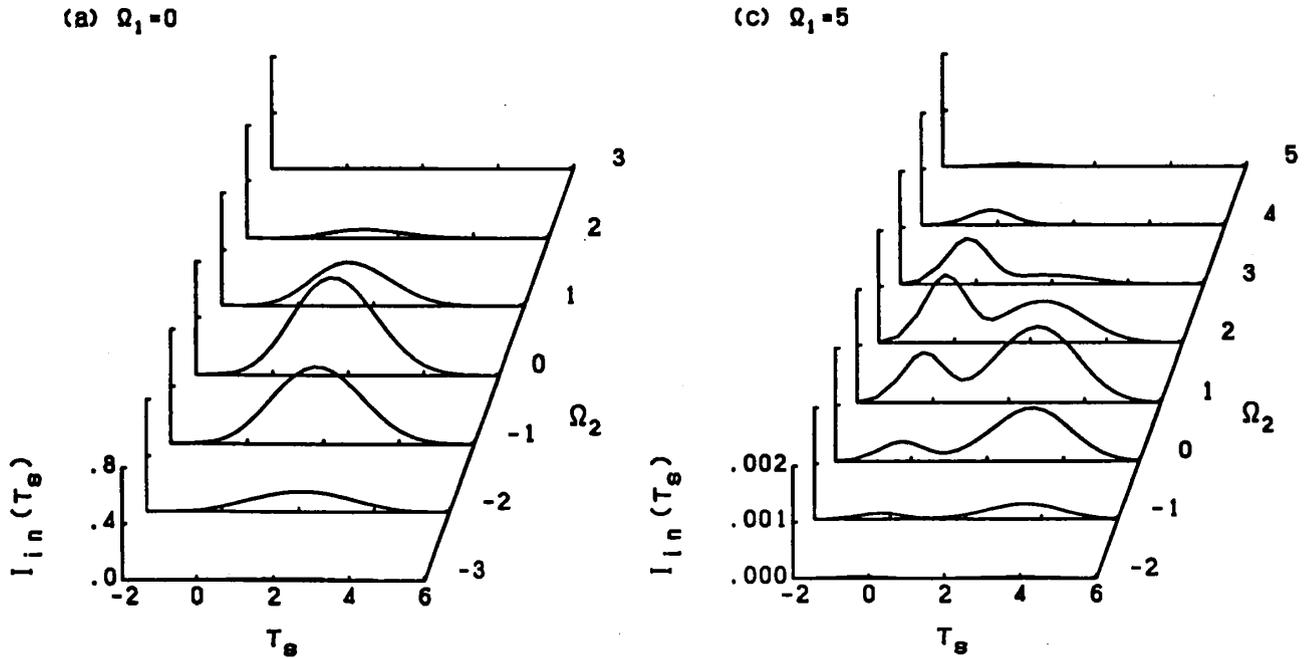


図4 信号光時間積分強度のパルス間隔依存性

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{J(\omega)}{\omega^2} (1 - e^{-i\omega t}) \quad (24)$$

と書き直すことができる。いま、フォノン系の性質を表す特徴的な周波数とその広がりをそれぞれ  $\omega_r$  と  $\gamma_r$  とし、

$$J(\omega) = \frac{\sqrt{\pi} S}{\gamma_r} \omega^2 \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_r)^2}{4\gamma_r^2}\right) \quad (25)$$

なる形を仮定する。 $S$  は電子フォノン相互作用の強度を特長づける無次元量である。この  $J(\omega)$  の形は、低温における1次の電子フォノン相互作用（つまり、同時には1個のフォノンだけが生成される）が主要な過程である場合に良いモデルになっている。任意の温度において2次の電子フォノン相互作用も関与する様なより一般的な  $J(\omega)$  による効果については、文献4を参照されたい。

励起パルスの電場波形を  $E_{1,2}(t) \propto \exp(-\delta^2 t^2)$  と仮定して(12)式を数値積分して求めた非線形分極  $P^{(3)}(t)$  による信号光強度  $I^{(3)}(t) = |P^{(3)}(t)|^2$  を、第2励起パルスの周波数  $\Omega_2$  をパラメータとして図3に示す。図中、時間と周波数の単位は、 $\delta = 1$  となるように選んだ。 $\tau_c$  は第2励起パルスが照射される中心時刻（第1励起パルスのそれは0）、 $\Omega_{1,2}$  はそれぞれのパルスの

中心周波数である。着目すべき点は、信号光は第2励起パルスから遅れて生ずること、および、第1パルスが共鳴しているにもかかわらず、信号光強度が正負の  $\Omega_2$  に対して非対称になっていることである。これは、電子フォノン相互作用により局在電子の周りに生じたフォノンの波束の緩和（格子エネルギーの散逸）が低エネルギー側に向かって生じている有限温度効果で、高温の極限を仮定した確率モデルによる解析では示すことができない点に注意する必要がある。図4に、

$$I_{\text{in}}^{(3)}(\tau_s) = \int_{-\infty}^{\infty} dt I^{(3)}(t) \quad (26)$$

で定義される信号光の時間積分強度のパルス間隔  $\tau_s$  依存性の数値積分の結果を、 $\Omega_2 = 0$   $\Omega_2 = 5$  の場合について示す。第1パルスが共鳴している前者の場合は、直接時間変化を表す図3と同様な時間的遅れや  $\Omega_2$  の正負に関する非対象性などの格子緩和によるエネルギー散逸を繁栄した応答が  $\tau_s$  の関数としても現れる。さらに、 $\Omega_2 = 5$  の場合には上記の時間遅れを伴った応答とともに、2つのパルスが重なった同時励起のときのみ表れる応答が共存して現れる。これは、パルス励起による過渡的共鳴光散乱（共鳴2次光学過程）における、瞬時的な散乱的成分と時間遅れを伴ったルミネッセンス的成分の相関の問題<sup>3</sup>と深い関連がある。

-----  
 以上、時間に追われて不十分な解説になってしまったが、もし多少なりとも興味を持っていた方には直接ご説明するというご都合をいただきたい。

## 参考文献

1. P. A. M. Dirac, "The Principle of Quntum Mechanics" (Oxford, 1958).
2. W. Heitler, "The Quantum Theroy of Radiation" (Oxford, 1954).
3. 相原正樹、物性研究 Vol. 52, 247(1989); 固体物理 Vol. 21, 857(1986).
4. 久保亮五、「統計物理学（現代物理学の基礎6）」、第6章（岩波、1972）
5. M. Aihara, Phys. Rev. B 25, 53(1982).