

## 励起子分子の物性と光学的非線形性

東大理 蓮尾昌裕

はじめに

励起子は伝導帯の電子と価電子帯の正孔がクーロン相互作用で束縛した状態である。また、励起子分子は励起子二個がクーロン相互作用で束縛した状態である。通常、励起子を水素原子またはポジトロニウムと考えると励起子分子は水素分子またはポジトロニウム分子として理解される。ところで、結晶のバンド構造の違いに伴い、実際には電子や正孔の有効質量の様々な組み合わせが存在する。そのため励起子、励起子分子は、それらを構成する正、負電荷を持つ粒子の質量比のバラエティーという観点から、それぞれ水素原子とポジトロニウム、水素分子とポジトロニウム分子をつなぐ系と見なすことができる。実際、多くの結晶で励起子分子が見い出されている[1]。

一方、励起子分子はその二光子共鳴励起の効率の高さで有名であり、多彩な非線形光学現象の発現する舞台として様々な研究がなされてきた。この高い効率は20年程前に花村によって巨大振動子効果を用いたモデル（ここでは巨大振動子モデルと呼ぶ）により理論的に予言され[2]、すぐに実験的に見出された[3]。最近イワノフらは、巨大振動子モデルでの励起子から励起子分子への光学遷移の現象論的取り扱いを改良し、励起子のポラリトン効果をあらわに取り入れた励起子分子の二光子吸収の自己無撞着なモデル（ここではバイポラリトンモデルと呼ぶ）を提唱した[4]。筆者らは、励起子分子や励起子ポラリトンのモデル物質である塩化第一銅（CuCl）で実験的にその妥当性を調べてきた。

本講義では、励起子、励起子分子について、塩化第一銅を中心に、どこまでが明らかになっているのか、理論と実験を比較する場合どのような点が問題となるのか、さらに今後明らかにすべき課題はどこにあるのか、等を折り混ぜ、励起子の水素原子描像の問題点とも併せて、考察してみる。

内容

## 1. 励起子

1-1.  $k \cdot p$  摂動と有効質量近似

## 1-2. ワニア励起子

## 1-3. 励起子ポラリトン

## 2. 励起子分子

## 2-1. 励起子分子

## 2-2. 励起子、励起子分子の分散関係

## 2-3. 励起子分子の緩和

## 3. 励起子分子の巨大二光子吸収

## 3-1. 巨大振動子モデル

## 3-2. バイポラリトンモデル

## 3-3. 実験例

## 4. 励起子分子系のポーズ・アインシュタイン凝縮

## 5. まとめと今後の課題

## 1. 励起子

1-1.  $k \cdot p$  摂動と有効質量近似

結晶中（周期的なポテンシャル場  $V(x+1) = V(x)$ 、 $l$ : 格子定数）の一電子（静止質量  $m_0$ ）の運動を記述するシュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(x) \right\} \phi_i(x) = E_i \phi_i(x) \quad (1)$$

の解は、ブロッホ関数

$$\phi_i(x) = e^{ik \cdot x} \frac{1}{\sqrt{N}} u_{i,k}(x) \quad (2)$$

で与えられることが知られている。ここで  $k$  は電子波の波数、添え字 ( $i$ ) は問題とするバンドを表わす。  $N$  は結晶中の単位胞の数である。これを式(1)に代入すると

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{i\hbar^2}{m_0} k \cdot \nabla + V(x) \right\} u_{i,k}(x) = \left\{ E_{i,k} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right\} u_{i,k}(x) \quad (3)$$

となる。ここで左辺の  $\{ \}$  中の第二項 ( $k \cdot p$  項) を摂動 ( $k \cdot p$  摂動) として取り扱おうと結晶中の電子のエネルギーは

$$E_{i,k} = E_{i,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left\{ 1 + \frac{2}{m_0} \sum_{j \neq i} \frac{\langle 0|p|j \rangle \langle j|p|0 \rangle}{E_i - E_j} \right\} \\ = E_{i,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (4)$$

となる。  $m^*$  は有効質量と呼ばれる。

ここで格子定数  $l$  に比べて、ゆっくりと変動する外場  $H(x)$  が加わったとする。シュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(x) + H(x) \right\} \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (5)$$

は、波動関数  $\Psi(x)$  を

$$\Psi(x) = \sum_{i,k} A_{i,k} \phi_i(x) = \sum_{i,k} A_{i,k} e^{ik \cdot x} \frac{1}{\sqrt{N}} u_{i,k}(x) \quad (6)$$

とブロッホ関数で展開すると、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + H(x) \right\} F(x) = E F(x) \quad (7)$$

と記述される。ここで

$$F(x) = \sum_k A_{i,k} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot x} \quad (8)$$

である ( $V$ : 結晶の体積)。すなわちこの場合、結晶中の電子は有効質量  $m^*$  を持つ自由粒子として記述される (有効質量近似)。

一方、正孔も多体系の議論から同様に、バンドによって決まるある有効質量をもつ自由粒子として記述できることが分っている。

塩化第一銅の伝導帯、価電子帯を模式的に書いたのが図1である。縮退のない  $\Gamma_7$  価電子帯が縮退のある  $\Gamma_8$  価電子帯より上にあることが特徴で、このことが塩化第一銅の簡単な励起子構造に反映されている。

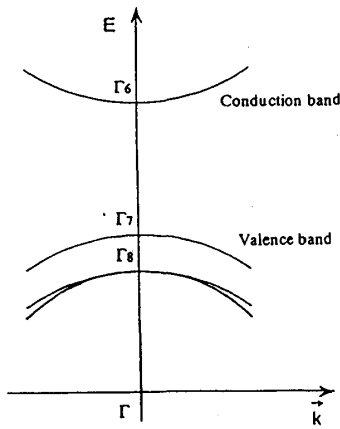


図1

1-2. ワニア励起子

ここでは、一個の電子、一個の正孔が結晶中に存在する場合を考える。これらの粒子はクーロン力により相互作用する。電子正孔間の束縛が弱く、結晶の格子間隔に比べ互いに十分離れている（このような励起子をワニア励起子という）とすると、前節の議論より有効質量近似を仮定でき、その運動は二粒子系のシュレディンガー方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_c^*} \nabla_c^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 |r_c - r_h|} \right\} F(r_c, r_h) = (E - E_g) F(r_c, r_h) \quad (9)$$

で記述される。E<sub>g</sub>は価電子帯と伝導帯の間のエネルギーギャップである。ここで結晶の誘電率を静電誘電率ε<sub>0</sub>とした。これは、水素原子のシュレディンガー方程式に等価なものである。ここで、重心運動と相対運動に分離する。すなわち、

$$\begin{aligned} R &= \frac{m_c^* r_c + m_h^* r_h}{m_c^* + m_h^*} \\ M &= m_c^* + m_h^* \\ K &= k_c + k_h \\ r &= r_c - r_h \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_h^*} \\ k &= \frac{k_c - k_h}{2} = \frac{p}{\hbar} \end{aligned} \quad (11)$$

を導入し、波動関数を

$$F(r_c, r_h) = e^{iK \cdot R} G(r) \quad (12)$$

とする。G(r)は電子正孔間の相対運動を記述する波動関数である。これを式(9)に代入すると

$$\left( \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \right) G(r) = \left[ E_n - E_g - \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \right] G(r) \quad (13)$$

となる。これより、励起子のエネルギーは

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (14)$$

で、その波動関数は

$$F_{n,l,m,K}(R,r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iK \cdot R} G_{n,l,m}(r) \quad (15)$$

となる。ここで、G<sub>n,l,m</sub>(r)は水素原子の陽子、電子の相対運動を記述する波動関数と類似なものである。また、励起子のリュードベリ定数R<sub>ex</sub>とボーア半径a<sub>ex</sub>と水素原子のそれらとの関係は

$$R_{ex} = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_0^2} R_H \quad (16)$$

$$a_{ex} = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_0 a_H \quad (17)$$

となる。

図2はワニア励起子系をなすと考えられている塩化第一銅のZ<sub>3</sub>励起子（Γ<sub>6</sub>伝導帯の電子とΓ<sub>7</sub>価電子帯の正孔から構成される励起子）の共鳴エネルギーを主量子数nに対してプロットしたものである[5]。n ≥ 2でs励起子、p励起子系列ともバンドギャップエネルギーに収束する直線にのり、水素様のモデルがよく合っていることを伺わせる。ただし、s励起子、p励起子のリュードベリ定数が異なることの原因は明らかではない。また、n=1の励起子だけがリュードベリシリーズから大きく低エネルギー（束縛エネルギーが大きくなるように）に外れている。類似の振る舞いは、主量子数の非常に大きなところまではっきりと観測されているワニア励起子系のモデル物質として有名な亜酸化銅においてもみられている[6]。

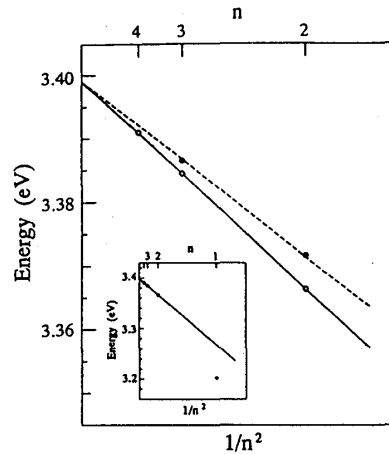


図2

励起子を構成する電子正孔が感じる誘電率について（Haken型ポテンシャル）

これまでは、電子と正孔の感じる誘電率を静電誘電率ε<sub>0</sub>としてきた。Hakenは電子と正孔の運動が非常に速くなると、結晶中の静電分極はその運動に追従できず、電子、正孔は光学誘電率ε<sub>∞</sub>を感じると考え、次のようなポテンシャルを導入した[7]。

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{e^2}{\epsilon(r) r} \\ \frac{1}{\epsilon(r)} &= \left[ \frac{1}{\epsilon_\infty} - \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left( 1 - \frac{e^{-r/\rho_c} + e^{-r/\rho_h}}{2} \right) \right] \\ \rho_c &= \left( \frac{\hbar}{2m_c^* \omega_{LO}} \right), \quad \rho_h = \left( \frac{\hbar}{2m_h^* \omega_{LO}} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、ω<sub>LO</sub>は光学フォノンの周波数である。すなわち、電子、正孔の運動が光学フォノンの振動より遅いか、速いかで感じる誘電率が静電誘電率から光学誘電

率と変わっていく。このときの電子正孔間のポテンシャルの振る舞いが図3（図中では $r$ が $\beta$ と書かれている）の実線に示されている（ただし、原点付近を除く。図中の原点付近のポテンシャルの振る舞いは電子、正孔の有限の大きさによる）。

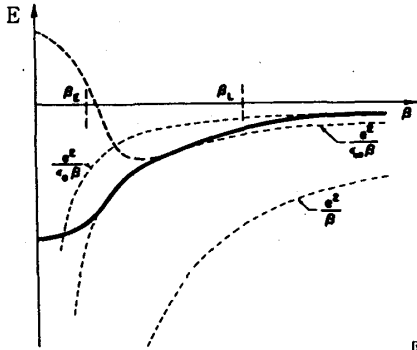


図3

Nikitineらは塩化第一銅の $n=1$ 励起子のリュードベリシリーズからのずれをHaken型ポテンシャルを考慮することにより説明した[8]。ところが塩化第一銅では、 $n=2$ の励起子で、すでに励起子の束縛エネルギーが光学フォノンエネルギーよりも大きいため、リュードベリシリーズからのずれがみられるはずである。しかし、図2に見られるように、 $s$ 、 $p$ 励起子系列とも良く直線にのっている。

疑問点

1. 電子・正孔間に働くクーロン相互作用の本来の形はどういうものか（Haken型ポテンシャルの妥当性は？）。
2.  $n=1$ の励起子だけがリュードベリシリーズから外れる原因は何か。
3.  $s$ 励起子、 $p$ 励起子系列のリュードベリ定数が異なる原因はなにか。

1-3. 励起子ポラリトン

励起子 ( $x$ ) と光 ( $\gamma$ ) との相互作用がある場合を考える。励起子と光とのハミルトニアンは

$$H = \sum_k \hbar\omega_k^x B_k^\dagger B_k + \sum_k \hbar\omega_k^\gamma \alpha_k^\dagger \alpha_k + \sum_k [\delta(K-k) g(k) B_k^\dagger \alpha_k + \text{h.c.}] \quad (19)$$

となる。ここで $B_k^\dagger$ 、 $\alpha_k^\dagger$ は励起子、光子の生成演算子、 $\hbar\omega_k^x$ 、 $\hbar\omega_k^\gamma$ は励起子、光子のエネルギー、 $K$ 、 $k$ は励起子、光子の波数、 $g(k)$ は励起子と光子の結合定数である。この場合、励起子や光が系の固有状態とならない。すなわち、結晶中では励起子、光がそれぞれ独立なモードとして存在できず、固有モードとしては励起子による分極波と光との連成波を考えないといけない。そこで

$$\begin{aligned} P_k^\dagger &= C_1(K) \alpha_k^\dagger + C_2(K) B_k^\dagger \\ P_k &= C_1^*(K) \alpha_k + C_2^*(K) B_k \end{aligned} \quad (20)$$

を導入すると、ハミルトニアンは

$$H = \sum_K \hbar\omega_K P_K^\dagger P_K \quad (21)$$

となる。演算子 $P$ で記述されるこの連成波の量子をポラリトンという。ポラリトンの分散関係は

$$\frac{c^2 K^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{4\pi\alpha\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (22)$$

で与えられる。ここで、 $c$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\alpha$ 、 $\hbar\omega_T$ 、 $\Gamma$ は光速、背景誘電率、分極率、横波励起子のエネルギー、励起子の緩和定数である。さらに励起子の空間分散（並進質量 $M$ ）を考慮すると

$$\hbar\omega_T \rightarrow \hbar\omega_T(K) = \hbar\omega_T(0) + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \quad (23)$$

となる。このポラリトン分散の様子は、後で示す図6に見られる。

2. 励起子分子

2-1. 励起子分子

次に、二個の電子と二個の正孔がある系を考える（図4参照）。この場合のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} (\nabla_a^2 + \nabla_b^2) + \frac{e^2}{\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} \right) \quad (24)$$

と記述される。

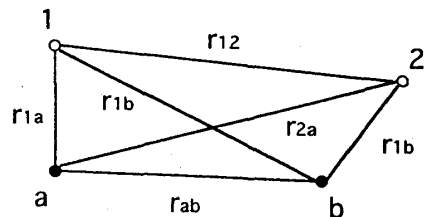


図4

この系ではあらゆる電子、正孔の質量比 $\sigma (=m_e^*/m_h^*)$ で励起子分子が安定に存在することが導かれた[9]。その様子を図5（破線は変分法、実線はモンテカルロ法による計算結果）に示す[10]。

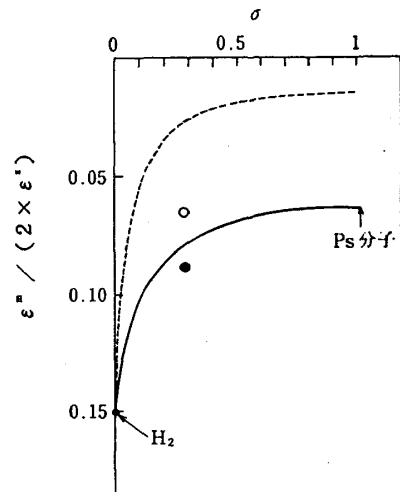


図5

$\epsilon^*$ 、 $\epsilon^m$  は励起子、励起子分子の束縛エネルギーである。H、Ps 分子は、それぞれ水素分子、ポジトロニウム分子を表わす。図中の点は塩化第一銅の励起子分子についてプロット (○は測定値、●はさらに交換相互作用の効果を検討したものである)。

疑問点

1. 図5のデータ点の理論曲線からのずれの原因は何か。
  - ・ 励起子の束縛エネルギー、励起子分子の束縛エネルギー、電子と正孔の有効質量比 (後述) が正しく測定されていない?
  - ・ 電子正孔間 (または励起子間) のポテンシャルが正しくない (電子、正孔が感じる誘電率は)?
  - ・  $n=1$  の励起子はそもそもワニア励起子ではない?

2-2. 励起子、励起子分子の分散関係

これまでの議論においては電子、正孔の有効質量近似を仮定した。そのため励起子、励起子分子の並進質量にも有効質量近似が成立することになる。実際、三田らは二光子共鳴ラマン散乱を用いて、塩化第一銅の励起子、励起子分子の分散関係を広い波数領域で実測した[11]。その結果が図7 (T、Lはそれぞれ横波、縦波を示す) である。10<sup>7</sup>cm<sup>-1</sup>の波数領域まできれいに放物線にのり、有効質量近似がよく成り立っていることがわかる。横波励起子、縦波励起子の並進質量は各々2.3m<sub>0</sub>、3.14m<sub>0</sub> (この大きく異なる縦波、横波励起子の並進質量の原因については双極子相互作用の波数依存性を考慮して説明がなされている[12]) である。一方、励起子分子の並進質量は5.29m<sub>0</sub>と横波励起子の並進質量の2.3倍 (これまでの議論では励起子の並進質量の2倍になるはず) である。

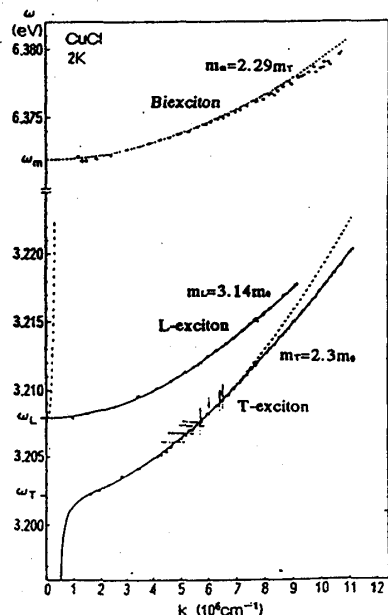


図6

ところで、横波励起子の並進質量 (2.3m<sub>0</sub>) と、s 励起子系列のリュードベリ定数から求まる励起子の換

算質量 (0.54m<sub>0</sub>) を用いると、電子、正孔の有効質量は (0.87m<sub>0</sub>, 1.43m<sub>0</sub>) となる。一方、励起子電子間の相互作用、励起子励起子間の相互作用を調べた実験より、電子の有効質量は0.43~0.44m<sub>0</sub>と見積もられている[13]。この差の原因については明らかではない。

疑問点

1. 塩化第一銅の電子、正孔の有効質量は? ( $n=1$  の励起子を構成する電子、正孔の有効質量は  $n \geq 2$  の励起子から求めたものと一致するか)
2. 励起子分子の並進質量を考えると、励起子の縦波、横波分裂の影響はどうなるのか。

2-3. 励起子分子の緩和

励起子分子は高密度に励起子を生成した場合に生成される。励起子分子の存在は、励起子分子が励起子を残して輻射崩壊するとき生じるM発光 (この崩壊過程の確率は次に述べる励起子分子の二光子共鳴の巨大さを反映して非常に大きい) の観測により確認された[14]。塩化第一銅で見られるM発光の一例を図7の挿入図に示す。塩化第一銅の励起子分子は二つのZ<sub>3</sub>励起子から構成されていると考えられており、このM発光は励起子分子が一つのZ<sub>3</sub>励起子を残して崩壊するとき生じるものである。なお、M発光の形状は、励起子分子と励起子の並進質量の違いにより、励起子分子の波数 (運動量) 空間での分布 (熱分布?) を反映する。励起子分子がマクスウェル分布しているとするとM発光の形状は高エネルギー側にエッジを持ち、低エネルギーにすそを引く逆マクスウェル型となる。

また最近、塩化第一銅の励起子分子の崩壊過程として次の二つを実験的に観測した。

その一つがΓ<sub>3</sub>価電子帯の正孔よりなるZ<sub>12</sub>励起子を残すM発光のプロセスである[15]。その例を図7に示す。

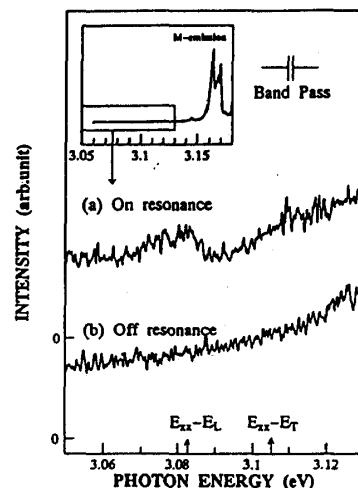


図7

図中のE<sub>x-x</sub>、E<sub>T</sub>、E<sub>L</sub>は励起子分子、Z<sub>12</sub>横波励起子、Z<sub>12</sub>縦波励起子のエネルギーであるが、Z<sub>12</sub>横

波、縦波励起子を残すM発光の位置 ( $E_{xx}-E_{\tau}$ ,  $E_{xx}-E_{\tau}$ ) に、それぞれ構造が見られている (図中(a))。また、高エネルギー側にエッジ、低エネルギー側にそれを引く様子が見られる。図中 (b) で示すようにこの発光は励起子または励起子分子の共鳴帯から励起光エネルギーをはずすと観測されない。ただし、この発光の効率は非常に小さく、通常の  $Z_3$  励起子を残すM発光の1/200程度である。また、通常のM発光の形状解析より励起子分子の分布を評価し、その分布を用いて新しいM発光の形状を再現することにより、 $Z_{1,2}$  縦波励起子の並進質量が約1.9 $m_0$ と求められた。

もう一つが、 $Z_3$  励起子帯を非常に強励起したときに見られる、横波励起子と励起子分子の衝突による縦波励起子、横波励起子、光への散乱過程である[16]。この過程に伴う発光の例を図8に示す。新しい発光は図中矢印で示された励起エネルギーに伴いシフトする成分である。この発光は通常のM発光に比べ、高次の入射光強度依存性を示すこと、入射光エネルギーの変化に伴い発光エネルギーがシフトすること、等の特徴を有する。その振る舞いについては運動量保存を考慮した解析により半定量的に説明される。しかし、高密度状態の励起子、励起子分子系の動力学におけるこのプロセスの役割、影響については、ほとんど明らかになっていない。

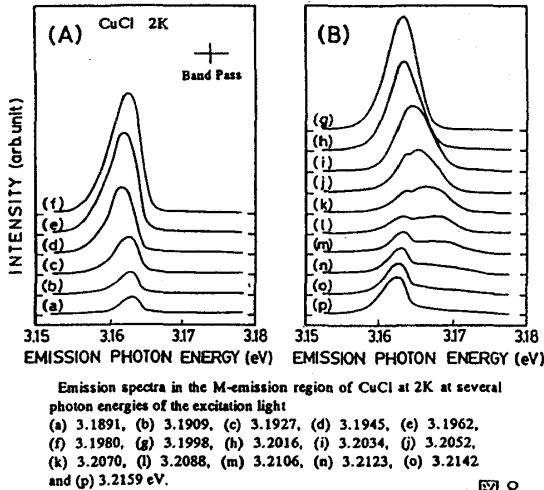
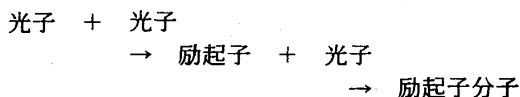


図8

### 3. 励起子分子の巨大二光子吸収

#### 3-1. 巨大振動子モデル

励起子分子は励起子二個で構成されており、二光子吸収により生成できる。この二光子吸収過程は巨大二光子吸収 (GTA) と呼ばれ、その遷移確率はとても大きい。この巨大振動子モデルでは励起子分子の生成過程を



としている。すなわち、一つの光子が励起子を励起し、次ぎにもう一つの光子が最初に生成された励起子の回りに励起子を励起し、励起子分子が生成されるというプロセスである。そして、光子、励起子、励起子分子系のハミルトニアンを

$$\begin{aligned} H = & \hbar \sum_{\sigma,p} \left[ \omega_p^\dagger B_{\sigma,p}^\dagger B_{\sigma,p} + \omega_p^\dagger \alpha_{\sigma,p}^\dagger \alpha_{\sigma,p} \right. \\ & \left. + \Omega_p^m A_p^\dagger A_p + i \frac{\Omega_c}{2} (\alpha_{\sigma,p}^\dagger B_{\sigma,p} - B_{\sigma,p}^\dagger \alpha_{\sigma,p}) \right. \\ & \left. + \sum_l \frac{1}{\sqrt{V}} M_l(p,l) (A_{p+l}^\dagger \alpha_{\sigma,p} B_{\sigma^*+l} \right. \\ & \left. - A_{p+l} B_{\sigma^*+l}^\dagger \alpha_{\sigma,p}^\dagger) \right] \quad (24) \end{aligned}$$

とし、この二光子共鳴の遷移要素  $M_l$  を

$$\begin{aligned} M_l(p,l) &= \sum_{\sigma,l} \left\langle 0 \left| A_{p+l} \left[ -i \frac{\hbar \Omega_c}{2} B_{\sigma^*+l}^\dagger \alpha_{\sigma,l} \right] B_{\sigma^*+p}^\dagger \alpha_{\sigma,l}^\dagger \right| 0 \right\rangle \\ &= -i \frac{\hbar \Omega_c}{2} \Psi \left( \frac{p-l}{2} \right) \quad (25) \end{aligned}$$

を計算することで評価している。ここで  $A^*$  は励起子分子の生成演算子、 $\Psi$  は励起子間の相対運動の波動関数のフーリエ変換、 $\hbar \Omega^m$  は励起子分子のエネルギーである。 $\sigma$  は電子正孔対のスピン、 $p$ 、 $l$  は波数を表わす。また、 $\Omega_c$  はポラリトンパラメータと呼ばれ、励起子と光子の結合強度の大きさを表わすものである。

大きな二光子共鳴の起源としては次の二つの要素がある。一つは励起子分子の二光子吸収が一電子の励起によるものではなく二電子の励起であるため、一個の励起子を励起したあと励起子分子の体積内にある電子にもう一つ光子を吸収させれば、励起子分子が生成される効果 (巨大振動子効果、図9(a)) である。このため、一電子に二つの光子を吸収させる通常の二光子過程よりも、遷移確率が100倍程度大きくなる。これは巨大振動子強度  $f_m$  が式 (25) より

$$f_m \sim |M_l|^2 \sim \left| \Psi \left( \frac{p-l}{2} \right) \right|^2 \sim a_m^3 \quad (26)$$

となることに反映している。ここで、 $a_m$  は励起子分子の半径である。

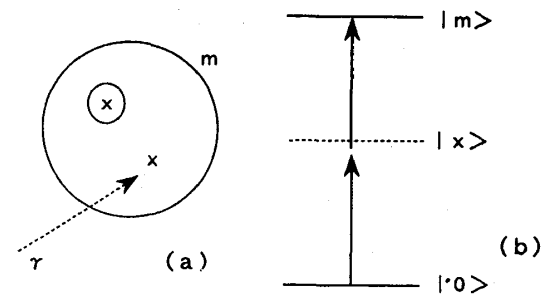


図9

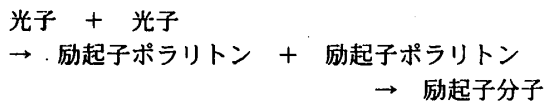
もう一つの要素は励起子分子に二光子共鳴する光子のエネルギー  $\sim \hbar \Omega^m / 2$  が励起子共鳴エネルギーに非常に近いため、二光子過程の中間状態として励起

子の共鳴が大きく寄与する効果（励起子共鳴効果、図 9 (b)）である。この効果のため、遷移確率は通常このような共鳴効果のない場合に比較し 1000 倍程度大きくなる。

このモデルは、励起子分子の二光子共鳴に伴い観測される光学的非線形現象の解釈に非常によく用いられてきた。

### 3-2. バイポラリトンモデル

最近、イワノフらにより励起子分子の二光子吸収過程に関する概念的に新しいモデルが提出された。イワノフによる新モデルによるとこのプロセスは、



と記述される。すなわち、二つの光子が結晶に入ることにより二つの励起子ポラリトンとなり、この二つの励起子ポラリトンがその励起子成分のクーロン相互作用により励起子分子状態を形成するとしたものである（図 10）。

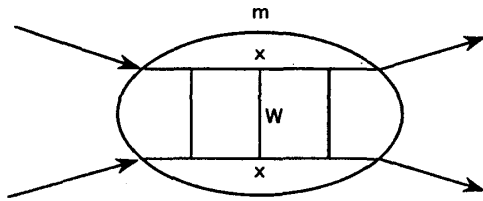


図 10

このモデルでは光子、励起子、励起子分子系のハミルトニアンを

$$\begin{aligned} H = & \hbar \sum_{\sigma,p} [\omega_p^\alpha B_{\sigma,p}^\dagger B_{\sigma,p} + \omega_p^\beta \alpha_{\sigma,p}^\dagger \alpha_{\sigma,p} \\ & + i \frac{\Omega_c}{2} (\alpha_{\sigma,p}^\dagger B_{\sigma,p} - B_{\sigma,p}^\dagger \alpha_{\sigma,p}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma',l,q} W_{\sigma,\sigma'}(q) B_{\sigma,p}^\dagger B_{\sigma',l}^\dagger B_{\sigma',l+q} B_{\sigma,p-q}] \end{aligned} \quad (27)$$

と記述し、二光子共鳴の遷移要素  $M_2$  を

$$\begin{aligned} M_2(p,l) = & \sum_q \hbar W(q) \Psi \left( \frac{p-l}{2} - q \right) \\ = & \left[ -\epsilon^m - \frac{\hbar^2 (p-l)^2}{4M} \right] \Psi \left( \frac{p-l}{2} \right) \end{aligned} \quad (28)$$

として計算している。ここで  $W$  は励起子間のクーロン相互作用を表す。このモデルの特徴としては、励起子分子の束縛エネルギーを与えるだけで励起子分子の二光子共鳴に伴う三次の光学的非線形感受率、二光子吸収係数、励起子分子のふく射寿命等が定量的に評価できることにある[17]。

イワノフらは、これまで励起子ポラリトンや励起子分子の研究のモデル物質として非常に詳しく調べられてきた塩化第一銅を対象に両モデルを適用した。そ

して、励起子分子の非縮退二光子吸収係数の励起光エネルギー ( $\hbar\omega$ ) 依存性を調べるのがこの両者のモデルの妥当性を評価するため有効であることを示した[4]。その結果を図 11 に示す。実線はバイポラリトンモデル、破線は巨大振動子モデルからの計算結果である。

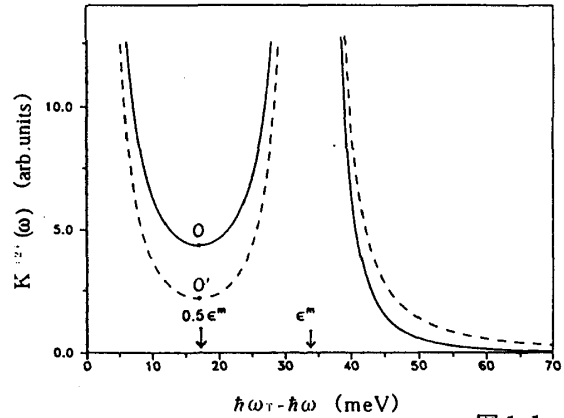


図 11

さらにイワノフらは、バイポラリトンを用いて自己無撞着に塩化第一銅の励起子分子状態のふく射補正を計算し、励起子分子のふく射寿命による緩和定数（ふく射幅  $\Gamma^m$ ）と励起子分子のエネルギーの波数依存性（分散関係）を求めた[18]。その結果を図 12 に示す。破線は有効質量近似による励起子分子の分散関係、実線はそれにふく射補正を考慮したもの、一点鎖線は励起子分子のふく射幅の波数依存性である。

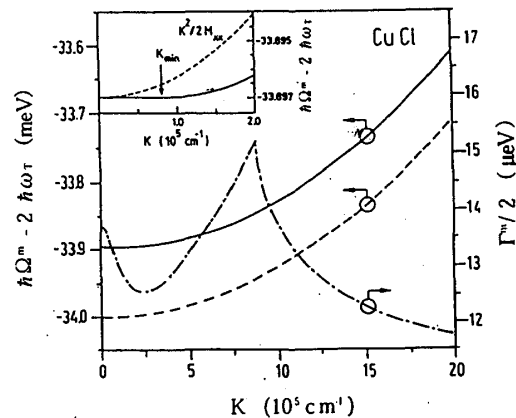


図 12

これによると、励起子分子のふく射幅の波数依存性は  $K \sim 8.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \sim 2 K_0$  ( $K_0$  は  $\hbar\Omega^m/2$  のエネルギーを持つ光の結晶中での波数) で大きな値を持つメキシカンハット型になる。一方、ふく射補正を考慮した励起子分子の分散関係は波数ゼロ近傍で有効質量近似から外れ、波数依存性のない水平なものとなる。この様子を分かりやすくするため、 $K \sim 0$  の領域を拡大したものが図中の挿入図である。ただし両者の曲線の違いを見やすくするために、 $K=0$  でのエネルギーをそろえて分散が描かれている。一方、この計算によると波数の大きなところで励起子分子の並進質量が励起子の並進質量の 2 倍とならず、2.15 倍にな

る。すなわち、見掛け上励起子分子の並進質量が大きくなることが予想されている。

### 3-3. 実験例

励起子分子の二光子共鳴の効率の高さとそこに見られる二光子共鳴ラマン散乱、二光子偏光回転効果、位相共役波等の四光波混合、励起子、励起子分子のリノマリゼーション効果等の非線形光学現象については実に様々かつ詳細な研究があり、それぞれの論文や文献 [1] を参照していただきたい。ここでは、先に述べた両モデルの妥当性の検証のために最近行った実験の結果について述べる。

まず、弱励起下で塩化第一銅の励起子分子の（非縮退）二光子吸収係数を精密に測定した [19]。このため新たな非線形偏光分光法を開発したが、詳細については文献を参照していただきたい。得られた二光子吸収線幅、吸収ピークでの二光子吸収係数、それに対応する非線形感受率をまとめたのが表 1 である。イワノフらは巨大振動子モデル（表中では GOS model と記述）とバイポラリトンモデル（表中では New model と記述）を用いてそれらの値を評価しており比較のため載せておく。線幅、非線形感受率、二光子吸収係数とも実験結果はバイポラリトンモデルからの計算結果に近いことがわかる。

	This work	New model*	GOS model**
$\Gamma^{xx}$	-28 $\mu\text{eV}$	27.4 $\mu\text{eV}$	160 $\mu\text{eV}$
$\chi^{(2)}(\omega_1=3.1863\text{eV})$	$3.8 \times 10^{-4}$ esu	$1.05 \times 10^{-4}$ esu	$0.18 \times 10^{-4}$ esu
$K^{(2)}(\omega_1=3.1863\text{eV})$	0.33 cm/W	0.091 cm/W	0.016 cm/W
$K^{(2)}(\omega_1=3.1986\text{eV})$	1.20 cm/W	0.45 cm/W	0.12 cm/W
$K^{(2)}(\omega_1=3.2094\text{eV})$	0.41 cm/W	0.22 cm/W	0.11 cm/W
$K^{(2)}(\omega_1=3.2173\text{eV})$	0.05 cm/W	0.020 cm/W	0.016 cm/W

表 1

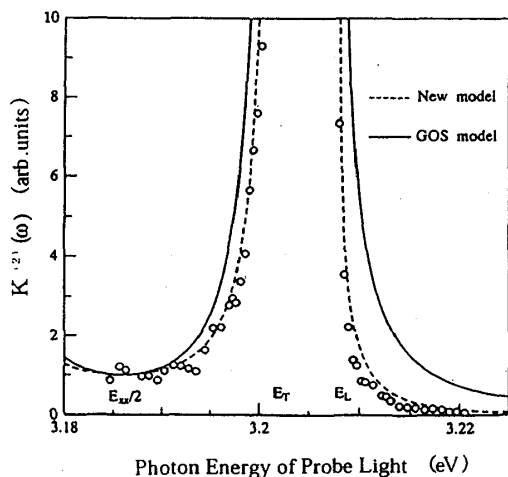


図 1 3

これらの結果をさらに見やすくするため、非縮退二光子吸収係数の励起光エネルギー依存性を示したのが図 1 3 である（図中では励起子分子、 $Z_3$  横波励起子、 $Z_3$  縦波励起子のエネルギーが、 $E_{x/2}$ 、 $E_T$ 、 $E_L$  で示されている）。この図は図 1 1 に対応するが、各モデルとの比較を容易にするために縮退二光子吸収係数で

規格化してある。実験結果がバイポラリトンモデル（図中では New model と記述）でよく再現されることがわかった。

次に塩化第一銅の励起子分子のふく射補正を考慮した分散（図 1 2）を検証するために行った実験について述べる。図 1 2 の挿入図に示されているように、ふく射補正を考慮した励起子分子のエネルギーは、波数が小さい範囲では波数が増えてもほとんど変化せず（実際には  $K = 1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  で 0.01  $\mu\text{eV}$  の深さをもつ極小値をとる）、有効質量近似と定性的に異なる。しかし、有効質量近似との差は  $K = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  でわずか 2  $\mu\text{eV}$  である。そのため、 $\mu\text{eV}$  の精度で測定を行う必要があった（実験の詳細については今後公表する予定である）。ここでは得られた結果の一例を図 1 4 に示す [20]。図では  $K = 0$  の励起子分子のエネルギーを基準として測定した共鳴エネルギーをプロットした。その結果、 $K = 0$  の近傍で有効質量近似（図中の実線）からはずれていることがわかった。 $K = 0$  に近いところで分散が下にさがっていることは特徴的である。この結果はイワノフらが得た結果と定性的には一致する。しかし、定量的には外れているので、この異常がふく射補正によるものか今のところ明らかではない。さらなる理論の発展、実験の精度の向上が望まれる。

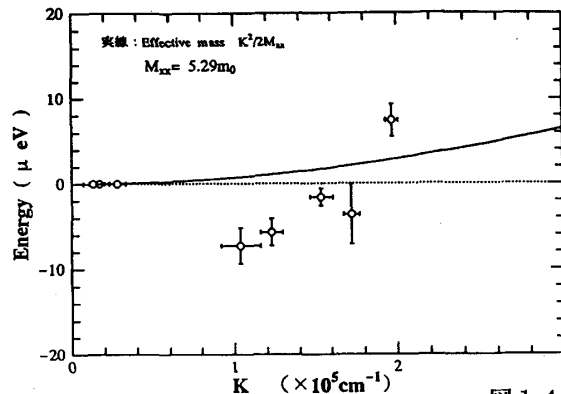


図 1 4

### 4. 励起子分子系のボーズ・アインシュタイン凝縮

ボーズ粒子のエネルギー（ $E$ ）分布はボーズ・アインシュタイン分布関数  $f(E)$

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1} \quad (29)$$

で与えられることが知られている。ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\mu$ 、 $T$  は粒子系の化学ポテンシャルと温度である。三次元理想ボーズ気体に対しては、運動エネルギー  $E$  を持つ粒子の密度  $N(E)$  は

$$N(E) = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{E}}{e^{(E-\mu)/k_B T} - 1} \quad (30)$$

で与えられ、粒子の密度  $N$  が臨界密度  $N^c$

$$N^c = 2.612 \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (31)$$

を超えると  $\mu \rightarrow 0$  となり、ボーズ・アインシュタイン凝縮と呼ばれる相転移を起こす。このとき運動量空間での最低エネルギー状態にマクロな分布数が発生する。ここで、 $m$ は粒子の質量である。超流動状態のヘリウムがボーズ・アインシュタイン凝縮を起こしていると考えられている。

最近、アルカリ原子ガスでボーズ・アインシュタイン凝縮が観測されたとの報告[24]がなされ、大きな反響を呼んでいる。一般に原子はその質量が大きいため、式(31)を見てわかるように臨界密度が大きくなり、ボーズ・アインシュタイン凝縮には不利だと考えられてきた。ところが、レーザー冷却法、磁気光学トラップ法、蒸発冷却法などの手法が駆使され、 $T = 10^{-8}$  K という驚くほどの極低温原子ガスが実現し、ボーズ・アインシュタイン凝縮が観測されたのである。これらの研究成果については論文を参照してほしいとともに、今後新しい研究成果が次々と報告されると思われるので注目する必要がある。

一方、励起子、励起子分子も整数のスピンをもち、近似的にボーズ粒子とみなされる。励起子、励起子分子の場合、その質量が電子質量程度と非常に軽いためボーズ・アインシュタイン凝縮に有利である。また、それらを励起する光の強度を調整することにより、その密度をコントロールすることもできる。励起子、励起子分子系のボーズ・アインシュタイン凝縮について約25年にわたり数多くの理論的、実験的研究がなされてきた。近年、亜酸化銅の1sバラ励起子系でボーズ・アインシュタイン凝縮に伴うと考えられる発光の観測[21]や励起子の超流動[22]と思われる現象が見い出された。また、AlAs/GaAsの量子井戸で励起子がボーズ・アインシュタイン凝縮を起こしたという報告[23]もなされた。

塩化第一銅の励起子分子もボーズ・アインシュタイン凝縮の興味から息の長い研究がなされてきた系である。

先に述べたように、励起子分子の運動量空間でのエネルギー分布はM発光のスペクトル形状を解析することにより調べることができる。その様子を模式的に示したのが図15である。図16はZ<sub>2</sub>励起子帯をスペクトル幅が比較的広いレーザー光(幅1.36meV)で励起したときに見られるM発光の例である。各スペクトルの左側には励起光強度が示されている。また、

(a)には $K=0$ の励起子分子を二光子共鳴励起したときに見られるM発光が示されている。これらのM発光のスペクトル形状はマックスウェル分布では再現できず、ボーズ分布で比較的良好に再現できることがわかった。

スペクトル解析から得られる化学ポテンシャル $\mu$ と励起子分子系の温度 $T$ を励起強度に対してプロットしたのが図17である。励起強度を上げると、 $T$ (○)は約27Kとほぼ一定であるが、 $\mu$ (●)の絶対値は大きくなるのがわかる。後で述べるようにこれは励起強度を上げるに従い密度が減少することに

対応する。その理由は明らかでない。

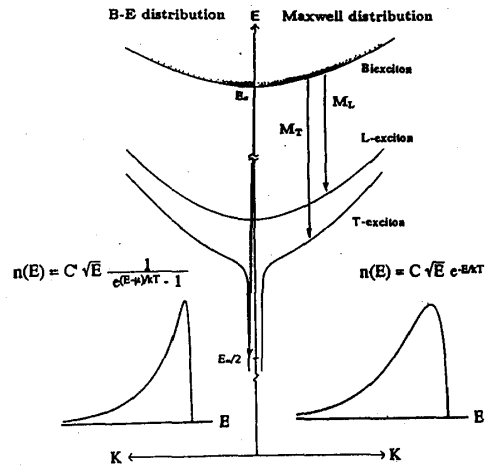


図15

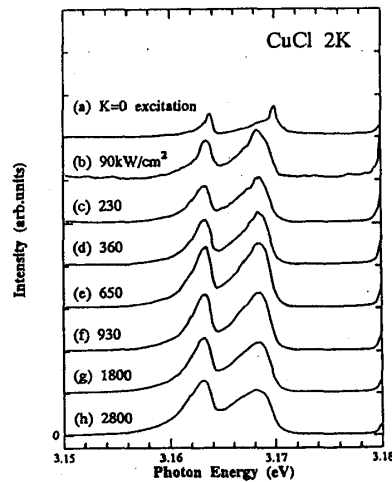


図16

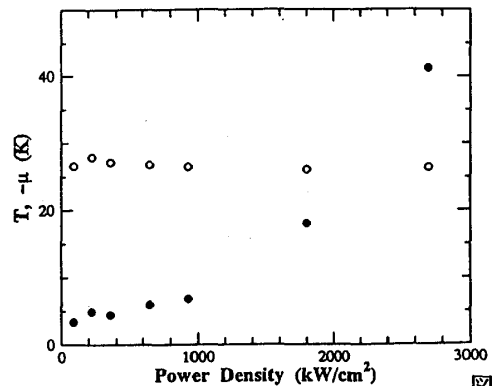


図17

ところで、M発光の観測からは、選択則等により $K=0$ の励起子分子についての情報を得るのが容易ではない。さらにはボーズ・アインシュタイン凝縮に伴い発生すると期待されるマクロなコヒーレンスをどのように検知するか問題である。かつてG.Lasherは、励起子がボーズ・アインシュタイン凝縮をすると、マクロなコヒーレンスを反映してマクロな分極が出現すると指摘した[25]。励起子分子の場合この分極は、 $K=0$ の励起子分子に二光子共鳴励起し、位相共役波を発生する非線形分極と同等と考えられる(図18参



照)。すなわちこの位相共役波を観測することで、 $K=0$ に分布する励起子分子の数などの情報が得られるのみならず、そのコヒーレンスについても情報が得られると期待される。

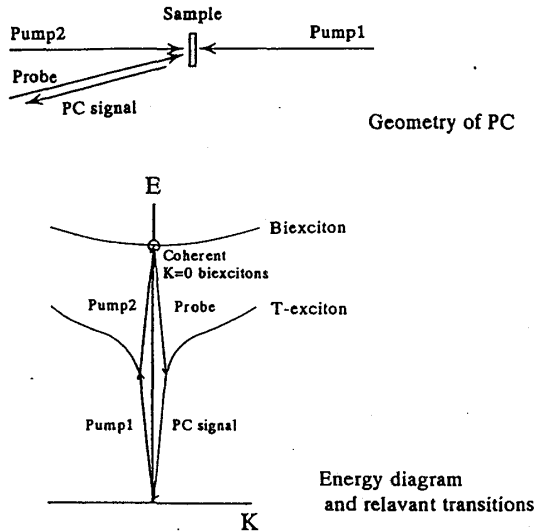


図 1 8

実験では、図 1 6 の (b) から (h) で示したような熱的な励起子分子存在下での位相共役波の変化を観測した[26]。その結果を図 1 9 に示す。通常、コヒーレントな粒子群に熱的な粒子を加えると衝突等によりコヒーレンスが減少すると考えられるが、ある実験条件 (図 (b, c, d)) では位相共役波が増大した。すなわち、 $K=0$ のコヒーレントな励起子分子が増大したことになる。

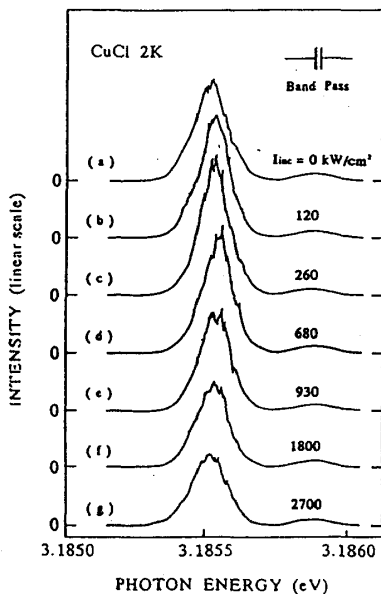


図 1 9

さらに、位相共役波 (○) の強度を励起光強度の関数としてプロットしたのが図 2 0 である。この図には図 1 6、1 7 で示した M 発光のスペクトル解析より得られた励起子分子の密度 (●) もプロットしてある。なお、一点鎖線は 2 7 K での励起子分子のボーゼ・アインシュタイン凝縮の臨界密度、点線は  $K=0$  の

励起子分子を二光子共鳴励起したときに見られた M 発光の解析より得られた励起子分子の密度を表わしている。分子の密度が高いときに位相共役波が増大していることが分かる。

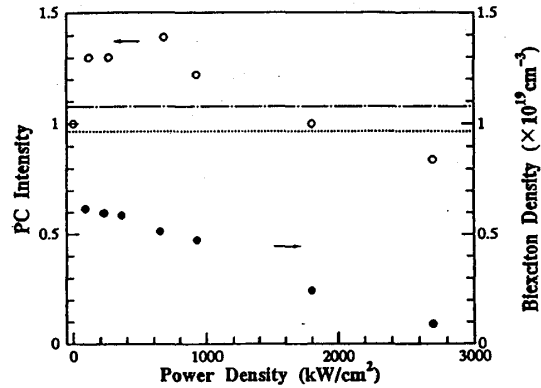


図 2 0

### 5. まとめと今後の課題

ここでは、励起子、励起子分子系について塩化第一銅を例にとり、これまで分かっていること、疑問におもっていること、等を簡単にまとめてきた。塩化第一銅といえばここまでの話でも分かるように励起子、励起子ポラリトン、励起子分子について実に良く分かっているモデル物質である。このことが、最近の塩化第一銅の微結晶での励起子、励起子分子の量子閉じ込め効果等の研究の土台ともなっているのである。ところが、非常に良く分かっているがため、さらには実験精度の向上のため、理想的なモデルとの食い違いも見えてきている。このことを明らかにすることは、ある意味ではこれまでやられてこなかった研究の穴埋めともとられるかもしれない。しかし、そこにはこれまで見えてこなかった励起子、励起子分子系の物理の本質に迫るものが隠されてるに違いないと思う。そして、そのことを明らかにしてこそ、励起子、励起子分子が普遍的な物理法則の検証の場として十分な本領を発揮できると思う。

### 参考文献

- [1] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa and E. Hanamura, Excitonic Process in Solids, Springer series in Solid State Science, Vol. 60, Springer-Verlag (1975).
- [2] E. Hanamura, Solid State Commun. 12, 951 (1973).
- [3] G. M. Gale and A. Mysyrowicz, Phys. Rev. Lett. 32, 727 (1974); N. Nagasawa, N. Nakata, Y. Doi and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. 38, 593 (1975).
- [4] A. L. Ivanov and H. Haug, Phys. Rev. B 48, 1490 (1993)
- [5] K. Saito, M. Hasuo, T. Hatano and N. Nagasawa, Solid State Commun. 94, 33 (1995).

- [6]H.Matsumoto, K.Saito, M.Hasuo, S.Kono and N. Nagasawa, *Solid State Commun.*97, 125 (1996).
- [7]S.Knox : *Theory of Excitons*, *Solid State Physics* suppl.5, Academic Press, (1963).
- [8]J.Ringeissen and S.Nikitine, *J.Physique*, 28, C3-48 (1967).
- [9]O.Akimoto and E.Hanamura, *Solid State Commun.*10, 253 (1972) : E.Hanamura and H.Haug, *Phys.Reports* 33C, 209 (1977).
- [10]レーザー光学物性、丸善 : モンテカルロ法についてはM.A.Lee, P.Vashishta and R.K.Kalia, *Phys.Rev. Lett.*51, 2422 (1983).
- [11]T.Mita, K.Sotome and M.Ueta, *Solid State Commun.* 33, 1135 (1980) : T.Mita : Doctor Thesis (Tohoku Univ., 1980).
- [12]Y.Onodera, *J.Phys.Soc.Jpn.*49, 1845 (1980).
- [13]C.I.Yu, T.Goto and M.Ueta, *J.Phys.Soc.Jpn* 34, 693 (1973) : Y.Kato, T.Goto, T.Fujii and M.Ueta, *J.Phys. Soc.Jpn* 36, 169 (1974).
- [14]A.Mysyrowicz, J.B.Grun, R.Levy, A.Bivas and S. Nikitine, *Phys.Lett.* 26A, 615 (1968).
- [15]M.Hasuo and N.Nagasawa, *J.Lumin.*, in print.
- [16]M.Hasuo, T.Hatano and N.Nagasawa, *phys.stat.sol.* (b) 165, K63 (1991).
- [17]A.L.Ivanov, M.Hasuo, N.Nagasawa and H.Haug, *Phys.Rev.B*, 52, 11017 (1995).
- [18]A.L.Ivanov and H.Haug, *Phys.Rev.Lett.* 74, 438 (1995).
- [19]M.Hasuo, H.Kawano and N.Nagasawa, M.Hasuo, *phys.stat.sol.*(b) 188, 77 (1995) : H.Kawano and N. Nagasawa, *J.Lumin.*, in print.
- [20]河野、沖中、蓮尾、長澤、第51回年会講演概要集 第2分冊 238, 31p-Y-1.
- [21]J.L.Lin and J.P.Wolfe, *Phys.Rev.Lett.* 71, 1222 (1993).
- [22]E.Fortin, S.Fafard and A.Mysyrowicz, *Phys.Rev.B* 70, 3951 (1993).
- [23]L.V.Butov, A.Zrenner, G.Abstreiter, G.Bohm and G. Weimann, *Phys.Rev.Lett.* 73, 304 (1994).
- [24]M.H.Anderson, J.R.Ensher, M.R.Matthews, C.E. Wieman and E.A.Cornell, *Science* 269, 198 (1995).
- [25]R.C.Casella, *J.Phys.Chem.Solids* 24, 19 (1963).
- [26]M.Hasuo and N.Nagasawa, in "Bose-Einstein Condensation" Cambridge Univ.Press, N.Y., 487 (1995).