

光で見る、光で創る-電子励起状態のダイナミクス

大阪府立大学大学院工学研究科 萱沼洋輔

§1 はじめに

「光物性」という言葉は、日本独特の用語であって、これに相当する適切な英語表現は見当たらないようである。optical spectroscopy としても、optical physics、または photo-physics としても、「光物性」という言葉の持つ茫漠とした雰囲気は失われてしまう。「光物性」とは、要するに「光と物質の相互作用を中心とした諸問題を研究する物理学の一分野」ということで、量子力学の基礎に関わるような事柄を対象とする分野から、半導体デバイスの開発といった直接応用に関係した分野まで、広大な領域をカバーしている。この「光物性」概念の不定型さを非とする意見もあろうが、その不定型さゆえに、他分野との相互交流を通じて、絶えず発展的転生を遂げてきたことを思うと、私としては、むしろ「光物性」なる概念を導入した先人に感謝したい。

光物性のルーツは、言うまでもなく原子・分子の分光学であるが、これは同時に量子力学のルーツでもあった。光物性は量子力学から生まれたのではなく、量子力学が光物性から生まれたのである [1]。今日では、一言で「光」といっても、その波長領域は広大な範囲に拡大している。ここでは、マイクロ波（磁気共鳴）や、ガンマ線（核物性）は、一応、他分野にゆずるにしても（実は、ポジトロン消滅という重要な光物性物理があるのだが）、ミリ波から X 線まで、そのカバーする領域は優に 7 桁を超える。しかも、それぞれの波長領域で、物質系は違った横顔を見せてくれる、という点が重要である。波長領域の拡大には、当然、望ましい性質の光を発生させる技術の進歩が不可欠であった。レーザーが、物性研究に導入されてきたときの衝撃の大きさを、もう私たちはシニアの研究者から聞いて想像するしかないのだが、実は今日、これと同じ性質の革命が進行しつつある。それは高輝度放射光光源を用いた光物性研究である。とくに、X 線領域では、内殻電子の選択的共鳴励起状態という、放射光光源によって人類が初めて手に入れることの出来た物質の新しい状態を中心にした研究が進んでいる [2]。

光には、物質の性質を探る優秀なプローブとしてだけでなく、物質に働きかけて、基底状態とは異なる新しい構造へと変換させる能力もある。とくに、最近の動向としては、この後者のツールとしての光に力点をおいた研究が盛んになってきたように思われる。光励起によって化学反応を起こさせ、あわよくばこれをコントロールしようということは、光化学の一つの中心テーマであるが、最近は、レーザー光の持つコヒーレンスと、物質系の量子力学的可干渉性を利用して、励起状態での反応を思うままに制御しようという提案がなされ [3, 4, 5]、実験的研

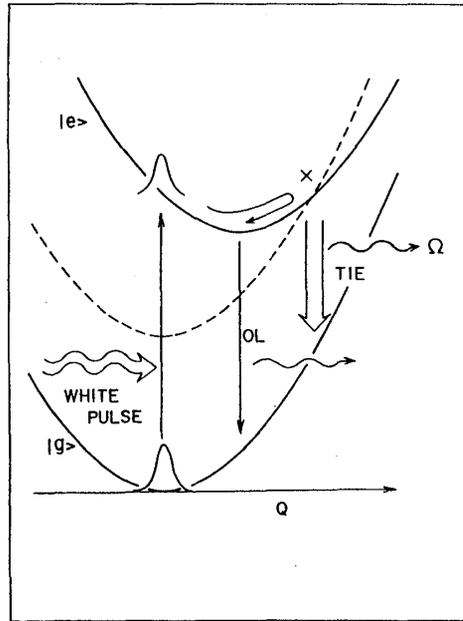


図 1: 非共鳴定常光照射による疑似準位交差 [8]

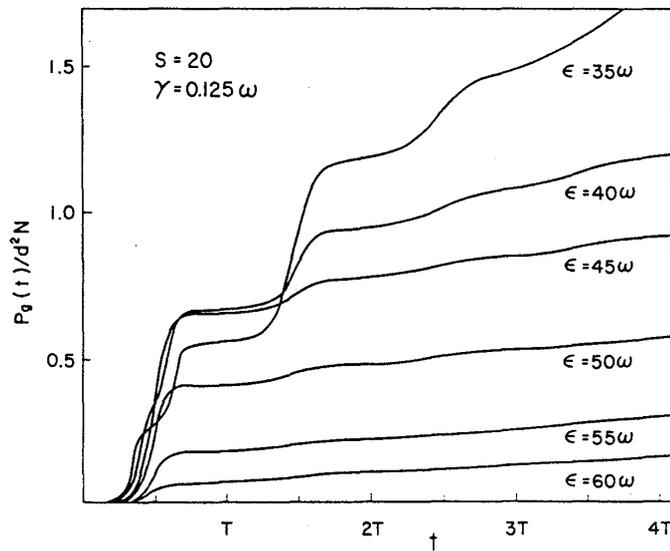


図 2: 超短パルス励起後に、基底状態へ戻っている確率。Tはフォノンの平均振動周期 [8]

究が進められている。また、バルクの結晶を光励起して、磁氣的相転移や構造相転移を誘起する様々な試みが報告され、大きな研究分野を形成しつつある。化学反応制御という点では、放射光光源を用いた内殻励起による選択的結合切断・架橋の提案（いわゆる分子メス）も特筆に値するであろう [6]。これらは工学との接点に位置する研究分野である。

上に述べた例は光による物質系の実励起を用いた状態制御であるが、もう一つ、新しい流れとして、非共鳴のレーザー光を印加することで、virtual に物質の電子状態を変えるアイデアが提案され、実験的研究も始まっている。これは粒子である光子と、古典的振動電場という「光」のもつ 2 面性の境界で現われる現象であり、理論的にも興味深い。

この講義では、このようなプローブとしての光と、ツールとしての光の絡み合いに力点をおいて、最近の光物性の進展の中からいくつかの話題を選び、紹介する。

§2 フェムト秒時間分解分光

2.1 自発過程と誘導過程

1999年のノーベル化学賞は、フェムト秒遷移状態スペクトロスコピーの業績によってカリフォルニア工科大学の A.H.Zewail が受賞した。NaI 分子の励起状態で、波束の振動に伴う Landau-Zener 遷移により、解離 Na 原子が段階的に増えて行く実験結果 [7] は、筆者にとっても衝撃的であった。ちなみに、図 1 は、1978年に筆者が提案した transient induced emission を利用した励起状態ダイナミックスの測定実験である [8]。強結合局在電子格子系に、非共鳴の強い定常光を照射すると、図 1 の破線のように基底状態の one-photon dressed state が出来て疑似準位交差が起こり、パルス励起された励起状態でのフォノン波束が交差点 X を通過する度に、誘導放射で叩き落とされ、通常発光の減衰が生じる。この遷移確率は、断熱ポテンシャル間の乗り移りと同じで、Landau-Zener 遷移で記述できる。図 2 は、励起パルス照射後に、基底状態断熱ポテンシャルに乗り移っている確率を、フォノンの減衰を Weisskopf-Wigner の近似で取り入れて計算したものである。非共鳴光のエネルギーをパラメータとして変えて、オフセットエネルギー（真のエネルギー差から光のエネルギーを差し引いたもの） ϵ を変化させると、疑似交差点の位置が変わる。図 2 では、そこでの波束の Landau-Zener 遷移が段階的変化として現われている。

フェムト秒時間分解分光は、最近、固体などの凝縮系に適用されるようになり、ようやく「格子振動が止まって見える」ような分光測定がなされるようになってきた。とくに、最近では、パルス幅 5 フェムト秒の限界を切る測定もなされるようになってきている [9]。従来はブラックボックスとされて来た、固体内での化学反応の中味が、実時間で覗ける時代が始まったと言える。ここでは、固体中の電子格子系の超高速分光に関する問題点の一つについて触れたい。

フェムト秒（またはサブピコ秒）の時間分解測定には、二つの手法がある。一つはパルス励起後の自発放射を時間分解で測定する「時間分解発光スペクトル」であり、もう一つは、第 1

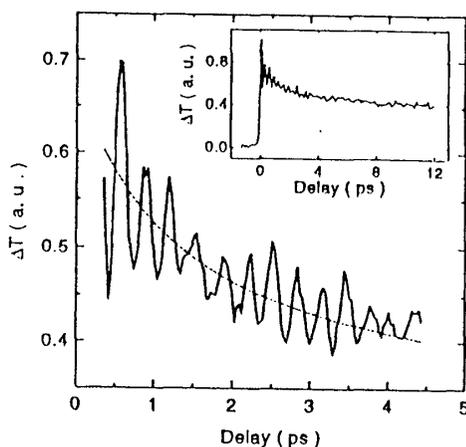


図 3: KBr 中の F-中心の縮退ポンプ・プローブシグナル。縦軸は誘導利得 [10]

のパルスでポンプした系に第 2 のパルスを照射して、その透過率や反射率の差分利得または損失（ポンプ光が存在するための変化分）を測定する「時間分解ポンプ・プローブ分光」である。時間分解能の点では、現在のところポンプ・プローブ分光に一日の長がある。プローブ光の透過率変化が生じる原因には、励起状態からの誘導吸収や、誘導発光、吸収飽和などが考えられる。とくに、エネルギーの共鳴条件から、基底状態と一つの励起状態だけに話を限ってよいような状況を、pump-and-dump（上げ下げ）分光とよぶこともある。ここでは、pump-and-dump 分光の場合に話を限ることにする。

図 3 は、Nissoli らによって測定された、KBr 結晶中の F-中心のポンプ・プローブ実験の測定結果である [10]。プローブ光の透過率の利得 ΔT が、時間遅れの関数としてプロットされている。ポンプ光とプローブ光は、光吸収スペクトルのピークのやや低エネルギー側に設定されている。このように、ポンプ光とプローブ光の波長をそろえて行う場合を縮退ポンプ・プローブ測定という。ここで著しい特徴は、長く続く ΔT の振動である。この振動を、Nissoli らは主に励起状態に作られたフォノン波束の振動によるものとしている。すなわち、波束が断熱ポテンシャル上を振動して、もとの位置に帰って来たときに、プローブ光と共鳴して誘導放射が起り、利得となっている、というわけである。

ところで、固体中の局在中心では、電子系はバルクのフォノンと相互作用をしており、フォノンが連続スペクトルを持っているために、その緩和は非常に速いのが普通である。このことは、F-中心についてはホット・ルミネッセンスの解析から明らかになっている。

図 4 は、KCl 中の F-中心を想定して計算した強結合電子格子系の 2 次発光スペクトルの理論曲線である [11]。ここで、フォノンの状態密度は、中心角振動数 $\bar{\omega}$ の回りに $\bar{\omega}/2$ の幅で分布しているものと近似した。 $\bar{\omega}$ は、LO フォノンの角振動数の半分の程度である。図は、吸収帯の中心の光で励起したときの、発光スペクトルを、ストークスシフトに対してプロットしてあ

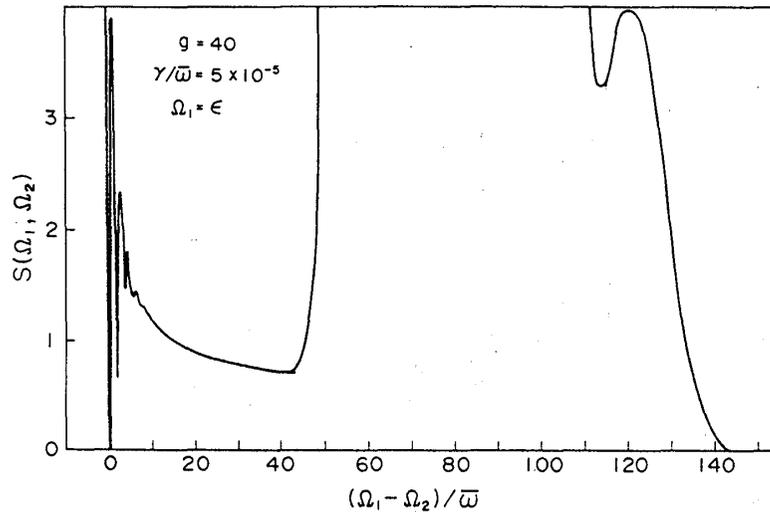


図 4: 強結合電子格子系の共鳴 2 次発光スペクトル (理論) [11]

る。励起位置でのレーリー散乱とその低エネルギー側のラマン散乱、ホットルミネッセンスそして通常発光の全てが 2 次光散乱過程のスペクトルに含まれている。このスペクトル形状の全体は、実測されている 2 次発光スペクトルの特徴 [12] をよくとらえている。肝心なことは、この計算では、励起されたフォノン波束は、直ちに緩和励起状態の近くに緩和してしまい励起エネルギー位置に帰って来ることはないということである [13]。これは、KBr の F-中心でも本質的に変わりはない。そこで、Nisoli らの観測した長寿命振動は何によるのか、が疑問として残る。

図 5 は、最近、冨本ら [14] により初めて観測された、擬 1 次元物質 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_4$ の自己束縛励起子の時間分解発光スペクトルである。断熱ポテンシャル面上をフォノン波束が振動緩和して行く様子が見事にとらえられている。ここで注意したいのは、高エネルギー側の時間応答で、高々 2 度の振動が見えるだけで、励起波束が直ちに緩和していることが分かる。一方、図 6 は、同様の物質 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{PF}_6)_4$ に対してなされたフェムト秒ポンプ・プローブ測定である [15]。こちらは、励起波長 800nm に近い 830nm 領域でも、長く続く ΔT の振動が観測されている。

この時間分解発光スペクトルと、時間分解ポンプ・プローブ測定との違いは何に起因するのであろうか？ここで、ポンプ・プローブでは、励起状態だけでなく、基底状態の変化も同時に観測していることに注意する必要がある。筆者ら [16] は、最近、2 準位系におけるフェムト秒ポンプ・プローブ実験のシミュレーションと解析を再度行い、縮退条件下での ΔT の長寿命振動成分は、基底状態に作られた hole の運動によるものであることを明らかにした。

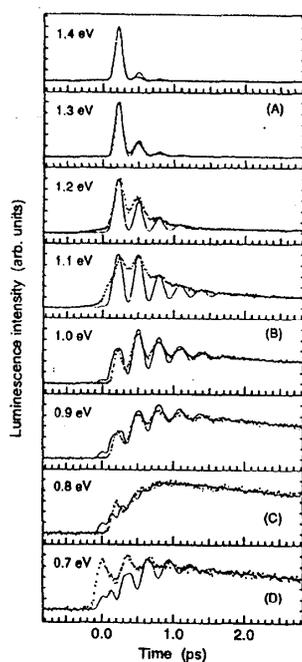


図 5: 擬 1 次元白金架橋錯体の時間分解発光スペクトル [14]

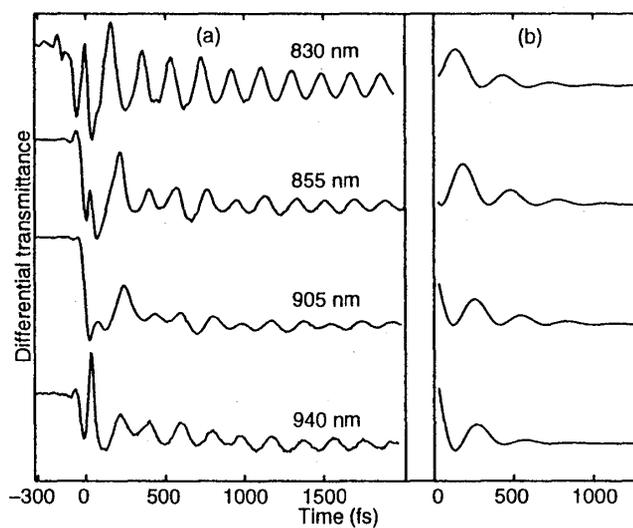


図 6: 擬 1 次元白金架橋錯体のフェムト秒ポンプ・プローブ測定 [15]

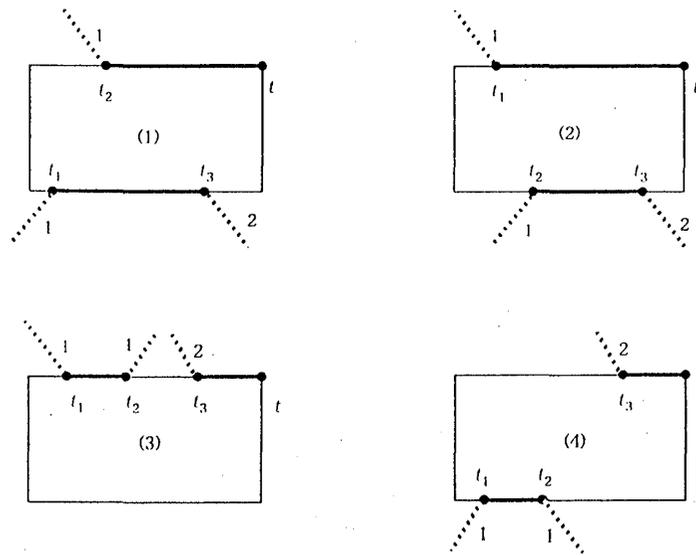


図 7: ポンプ・プローブ過程に寄与する 4 つの Feynman 図形 [16]

2.2 breathing hole

次のようなハミルトニアンで記述される 2 準位系を考える。(以後 $\hbar = 1$ とする)

$$H = H_1|1\rangle\langle 1| + H_2|2\rangle\langle 2|, \quad (1)$$

$$H_1 = \sum_k \omega_k b_k^\dagger b_k, \quad (2)$$

$$H_2 = H_1 + \epsilon + V, \quad (3)$$

$$V = \sum_k \alpha_k \omega_k (b_k + b_k^\dagger), \quad (4)$$

ここに H_1 と H_2 は、それぞれ基底状態 $|1\rangle$ と励起状態 $|2\rangle$ の部分空間でのフォノン系のハミルトニアンで、 $|2\rangle$ では、 $|1\rangle$ でより各モードの安定点が α_k に比例してずれている。光との相互作用は

$$H_I = -\mu \sum_{j=1}^2 E_j(t) [|2\rangle\langle 1| e^{-i\omega_j t} + H.c.] \quad (5)$$

で与えられる。ただし、 μ は遷移双極子モーメント、 $E_1(t)$ 、 $E_2(t)$ は、それぞれポンプ光 (振動数 ω_1) とプローブ光 (振動数 ω_2) のパルス形状を与える包絡関数である。

このような、ボゾン系との線形相互作用のモデルは、非常によい性質を持っている。たとえば、ダイナミクスに関する全ての情報は、相互作用 (揺らぎ) V の 2 時間相関関数

$$\phi(t) \equiv \langle V(t)V(0) \rangle,$$

あるいは、同じことだがそのフーリエ成分

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle V(t)V(0) \rangle \exp(i\omega t) dt \quad (6)$$

を与えるとは確定してしまう。(詳しくは Appendix を見よ。) $\Phi(\omega)$ を電子格子相互作用の「スペクトル密度関数」と呼ぶ。要するに相互作用のウェイトをかけたフォノン状態密度である。無次元の相互作用定数 S (Huang-Rhys 因子と呼ぶ) を $S = \sum_k \alpha_k^2$ で定義する。ここでは $S \simeq 50$ 程度の強結合極限を念頭におくことにする。励起状態での格子緩和エネルギー ΔE は $\Delta E = S\bar{\omega}$ の程度となる。ただし、 $\bar{\omega}$ は平均のフォノン振動数である。また、吸収・発光スペクトルの幅は低温で $D \equiv \sqrt{S\bar{\omega}}$ の程度となる。この系で格子緩和が起きるのは、それぞれの固有モードが、新しい平衡点の回りで異なる振動数で振動を始めるために位相が乱れてくることによる。(超次元のリサーチ図形を特定の方向に射影したものを考えよ。) このような考え方をした時、局在中心の電子が相互作用する格子振動を、一つのモードで代表させることが出来る。これを「相互作用モード」と呼ぶ。相互作用モードの緩和時間 τ_{LR} は $\Phi(\omega)$ の幅 Γ の逆数程度となる。一方、2準位系の密度行列の非対角成分は、これよりもはるかに速い時定数 $\tau_{ph} \equiv D^{-1}$ (吸収スペクトル幅の逆数程度) でゼロに向かう。 τ_{LR} と τ_{ph} を、それぞれ「エネルギー緩和時間」、「位相緩和時間」と呼んで区別する。

さて、プローブ光の差分透過率 ΔT は、時刻 t における3次の非線形分極 $P(t)$ から

$$\Delta T = - \int_{-\infty}^{\infty} E_2(t_4) \text{Im} P(t_4) dt_4 \quad (7)$$

と求まる。 $P(t)$ は、 $E_1(t)$ 、 $E_2(t)$ に関する摂動計算から求まる。光の入射と放出の順序などを考慮すると、一般には8個のFeynman図形で表わされる過程を考慮しなければならない [13] が、とくに、ポンプとプローブのパルスが、時間的に分離している場合は、図7に示された4個の過程に絞られる。

このうち、(1)と(2)は、誘導放出、(3)と(4)は吸収飽和に対応するダイアグラムである。(その理由を考えよ。) $P(t)$ の解析的な表式は、 $\Phi(\omega)$ を用いて求まる。(Appendixを見よ。) とくに、 $S \gg 1$ の強結合条件下では、図7のダイアグラムで、二つのvertexが互いに近接したペアを組んだ特殊な配置のみが有限の寄与を与えることが言え (Pairing-Off 定理)、この近似のもとに

$$\begin{aligned} \Delta T &= F_a(\omega_1) \int_{-\infty}^{\infty} E_1(\tau_1)^2 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\infty} E_2(\tau_2)^2 d\tau_2 \{ F_e(\omega_2, \omega_1; \tau_2 - \tau_1) + F_h(\omega_2, \omega_1; \tau_2 - \tau_1) \} \\ &\times \exp[-2\gamma|\tau_2 - \tau_1|], \end{aligned} \quad (8)$$

と評価される。ただし、 $F_a(\omega_1)$ は吸収スペクトル、 $F_e(\omega_2, \omega_1; \tau)$ は、ホットルミネッセンス・スペクトル、 $F_h(\omega_2, \omega_1; \tau)$ はホットホール・スペクトルである。また、 γ は励起状態の寿命を表わす減衰パラメータである。

ここで、 $F_e(\omega_2, \omega_1; t)$ と $F_h(\omega_2, \omega_1; t)$ は、それぞれ、時刻 $t = 0$ に励起状態と基底状態の断熱ポテンシャル上に ω_1 の光で作られた波束の、時刻 t における状態を反映したガウス型のスペクトルである。その運動の様子を概念図として図8に示しておく。この図の横軸は、相互作用

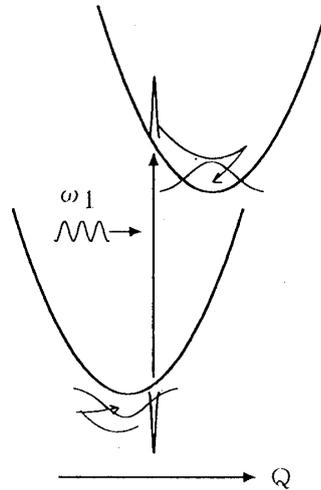


図 8: フェムト秒ポンプ・プローブ過程における励起波束と hole の動き [16]

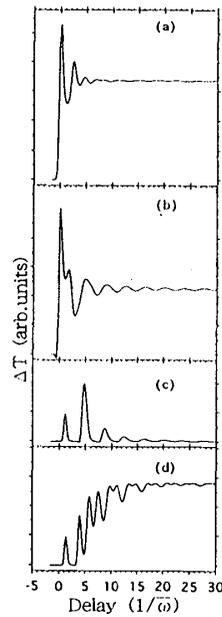
モードの変位と考えて頂きたい。著しい特徴は、励起状態の波束もホールの波束も、 $t = 0$ では鋭い squeezed state として生成され、その後、その幅が広がったり縮んだりしながら、熱平衡状態へ向かって緩和してゆくことである。このような、波束の息をするような運動を breathing と呼ぶことにする。具体的に、その幅を $\tilde{D}(t)$ とすると

$$\tilde{D}(t)^2 = D^2 - \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \Phi(\omega) \cos \omega t \right\}^2 / D^2 \quad (9)$$

と与えられる。 $\tilde{D}(0) = 0$ と、 $\lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{D}(t) = D$ に注意。

ΔT は、 $P(t)$ の解析的表式を用いて、4重積分を実行することにより厳密に求められる。図 9 は、こうして計算した差分透過率 ΔT の、プローブ光の遅延時間依存性である。ただし、 $S = 40$ とし、スペクトル密度関数は $\Phi(\omega) = (2S\omega^2 / \pi\Gamma\bar{\omega}^2) \sqrt{1 - (\omega - \bar{\omega})^2 / \Gamma^2}$, $\Gamma = 0.7\bar{\omega}$ と仮定した。ポンプ光とプローブ光の時間プロファイルは、パルス幅 $0.2\bar{\omega}^{-1}$ のガウス型とした。また、寿命パラメータ γ はゼロとしてある。ポンプ光とプローブ光の中心周波数は、それぞれ、(a) $(\omega_1, \omega_2) = (\epsilon, \epsilon)$ 、(b) $(\epsilon - 5\bar{\omega}, \epsilon - 5\bar{\omega})$ 、(c) $(\epsilon - 5\bar{\omega}, \epsilon - 60\bar{\omega})$ 、(d) $(\epsilon - 5\bar{\omega}, \epsilon - 80\bar{\omega})$ の場合である。すなわち、(a) は、吸収スペクトルのピーク位置での縮退ポンプ・プローブ、(b) はやや低エネルギー側での縮退ポンプ・プローブである。また、(c) は吸収スペクトルと発光スペクトルの真ん中あたりでのプローブ、(d) は発光スペクトルのピークに共鳴した光によるプローブである。

(a) で最初の鋭い利得は、強いていえば励起状態波束からの誘導放出と、基底状態に出来た hole による吸収飽和が重なったものである。(実は、この時間領域では光吸収と発光とを分離したプロセスとみなすことは出来ない。) それ以後の振動は、基底状態の hole の breathing によるものである。すなわち、hole の波動関数のピーク値が $\tilde{D}(t)^{-1}$ に比例して振動緩和する様子

図 9: 差分透過率 ΔT の遅延時間依存性 [16]

を見ているのである。この振動周期は、およそ $2\pi\bar{\omega}^{-1}$ の半分になることが、式(9)から分かる。励起状態での波束は、速やかに緩和してこのエネルギー領域には何の影響も及ぼさない。(b)での長時間にわたる振動は、holeの中心エネルギーの振動によると考えられる。一方、(c)ではプローブ光は、励起状態波束の緩和途中のエネルギーに合わせてあるので、共鳴域をこの波束が通過する時間で誘導放出により ΔT が増大する。最初のピークより2番目のピークの方が高いのは、ここが波束が振動の折り返し点になっており、そこで一時停止することを反映している。(d)では、励起状態断熱ポテンシャルの安定点に、波束が振動緩和して来るのを見ていることになる。1回の振動で、2回極小点を通るので、 ΔT の振動周期は、 $2\pi\bar{\omega}^{-1}$ の半分になっている。

このように、基底状態でのholeの運動を考えれば、励起状態しか見ていない時間分解発光スペクトルと、基底状態と励起状態の両方を見てしまうポンプ・プローブ分光の違いに何の矛盾もないことが理解出来る。また、どちらの場合でも、観測されたシグナルの振動周期を、ダイレクトにフォノンの振動周期と結びつけてはいけないことも分かる。測定結果と物質中で起きている事柄を関連づけるには、適切なモデルによる理論解析が不可欠である。

ここで、holeの生成原因について考えてみよう。絶対零度では、このholeはフォノンの真空に掘られた穴である。このように、真空に穴が掘られるのは、光吸収に要する時間が、 $D^{-1}(\ll \bar{\omega}^{-1})$ 程度と短く、フォノン系が応答する余裕すらないことによる。このような超短時間では、フォノンは凍り付いていて、あたかも、断熱ポテンシャルの底にガウス分布している静的揺らぎとして振る舞うのである。図8は、不均一拡がりのある系でのhole burningを想起させる。不均一系のholeも、スペクトル拡散と呼ばれる緩和を示すことがあるが、その緩和はover-dampingであって、フォノン系のようにbreathingや振動を起こすこともないし、

時定数も桁が違う。

§3 内殻励起状態でのダイナミックス

3.1 内殻励起とオージェ過程

物性物理の研究目的の一つは、物質のミクロな構造と、その上に実現される電子物性の関係を明らかにすることであろう。物質に固有のミクロな構造は、逆に、価電子が糊としての役割を果たすことで決まる。「構造」と「物性」は、表裏一体の関係にあって、その絡み合いに面白さがあるわけである。

内殻準位にある電子は、最外殻の価電子のように、直接結合に関わることはないが、パウリの排他律によって価電子を支えている建物の土台のようなものである。したがって、この土台を、何らかの手段で取り払ってしまえば、電子やイオンや光 (X線) を巻き込んだ激しい緩和過程が誘起され、時には結晶や分子の結合そのものの崩壊も起こるのである。実際、結晶にX線や電子線などの放射線を照射すると、表面からの原子脱離や、欠陥生成が起きることは古くから知られており、この過程に内殻電子の励起が絡んでいることも推察されてきた。しかしながら、内殻励起の手段が限られていたため、現象の華々しさに比較して、いくつかの定性的議論がなされた以外は、その実態はほとんど不明のままに近かった。言い替えると、スペクトロスコピーの対象として「まないた」の上に乗れなかったのである。しかしながら、最近のシクロトロン軌道放射光源の進歩が事態を一変させた。高輝度で、かつ波長選択の可能な光源を用いて、特定の内殻準位から特定の終状態に選択励起が出来るようになり、そこから始まる2次過程のスペクトルを解析して、内殻励起状態で何が起こっているのか、が見えるようになって来た。

内殻励起と価電子の励起の大きな差異は、その緩和の道筋の違いにある。内殻に正孔の出来た状態は、それより上に位置する準位からのオージェ崩壊が主な緩和過程になる。オージェ過程とは、内殻の正孔に上の準位の電子が落ち込み、そのエネルギーを他の電子が引き受けて飛び出してゆく過程である。オージェ過程は、一般に非常な高速過程である。表1に、いくつかの原子について計算された1s内殻正孔の寿命と、発光の量子効率を示しておく [17]。

オージェ遷移の結果、同じ原子内に2個の正孔が残る。深い内殻準位においては、オージェ遷移がカスケード的に連鎖して起こる。その結果、一般に、原子系は高いイオン化状態になり、また、結合に関与している価電子も失われることがあるので、物質の結合は不安定化する。内殻励起に伴う結合崩壊の多くは、オージェ過程後の不安定性に起因するものと考えられる。

それでは、内殻に正孔が生き残っている内殻励起状態では、原子の移動する動的過程は全く起きないのだろうか？最近、周期表の第2周期に位置する軽い元素の1s内殻の励起状態で、大きな原子変位がすでに起こっていると考えられる現象が数多く見つかり始めた。表1からも分かる通り、軽元素では内殻正孔の寿命も実はかなり長く、十分、格子振動や分子振動と競

| Z | 元素 | 寿命 (fs) | 発光効率 |
|----|----|---------|--------|
| 5 | B | 19.6 | 0.0008 |
| 6 | C | 11.8 | 0.0024 |
| 7 | N | 7.5 | 0.0047 |
| 8 | O | 5.1 | 0.0115 |
| 9 | F | 3.7 | 0.0164 |
| 10 | Ne | 2.7 | 0.0224 |
| 14 | Si | 1.6 | 0.0514 |
| 30 | Zn | 0.41 | 0.5014 |
| 54 | Xe | 0.05 | 0.9176 |

表 1: 原子の 1s 内殻正孔の寿命と発光効率 (計算値) [17]

合できるのである。前節では、超短パルスを用いたフェムト秒オーダーの格子緩和ダイナミックスを議論したが、内殻励起では、その短寿命性のために、自然にすべての過程が超高速過程となっているのである。次に、内殻励起状態での原子変位が見事に捉えられた二つの実験とその理論解析について紹介しよう [18]。

3.2 BF₃分子の解離ダイナミックス

BF₃分子は、図 10 に示すとおり、B 原子を中心にして3つの F 原子が正三角形 (D_{3h}) に配置する典型的な平面分子である。図には、この分子の分子軌道も同時に示してある。F の 2p 軌道までが占有軌道で、その上に B の 2p_z を主成分とする非結合軌道 2a₂' 軌道、平面内に広がった 3a₁' 軌道、反結合軌道である 4e' 軌道が空の準位として存在する。4e' 軌道はイオン化しきい値より上にあり、「形状共鳴」と呼ばれる幅の広い吸収を示す。B の 1s 内殻からの吸収端近傍への吸収スペクトルを図 11 に示しておく。

BF₃分子の B 1s 内殻電子を励起すると、オージェ崩壊を伴って分子解離が起こる。その解離イオンがどのような運動エネルギーを持って飛び出してくるか、はイオン計測により分かるが、Simon ら [19]、Ueda ら [20] は興味深い事実を見出した。図 12 は、励起光のエネルギーを、それぞれ 205eV (4e' に共鳴)、195eV (2a₂' に共鳴) としたとき、放出される解離イオンの数を、その運動エネルギーを固定して計測したものである。図から、高い励起状態 4e' に励起したときは、主に F⁺イオンが大きな運動エネルギーを持って飛び出してくるのに対して、2a₂' 分子軌道に共鳴励起したときは B⁺イオンに大半の運動エネルギーが分配されることが分かる。このことは、205eV 励起では分子解離は主として BF₃分子の平面内で起こるのに対し、195.5eV 励起では BF₃分子は、ちょうど傘をすぼめるようにピラミッド型の変形 (D_{3h} → C_{3v})

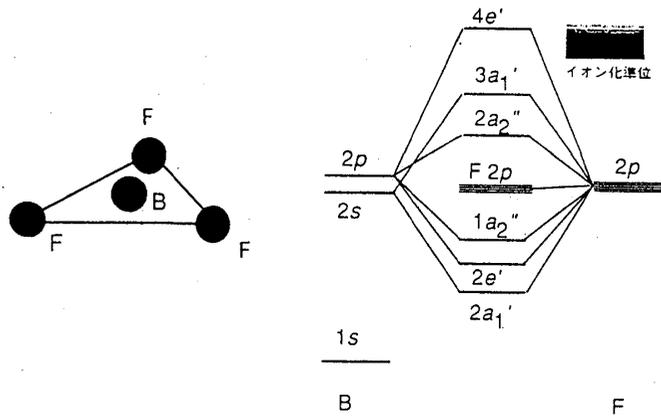


図 10: BF₃分子の概念図と分子軌道 [18]

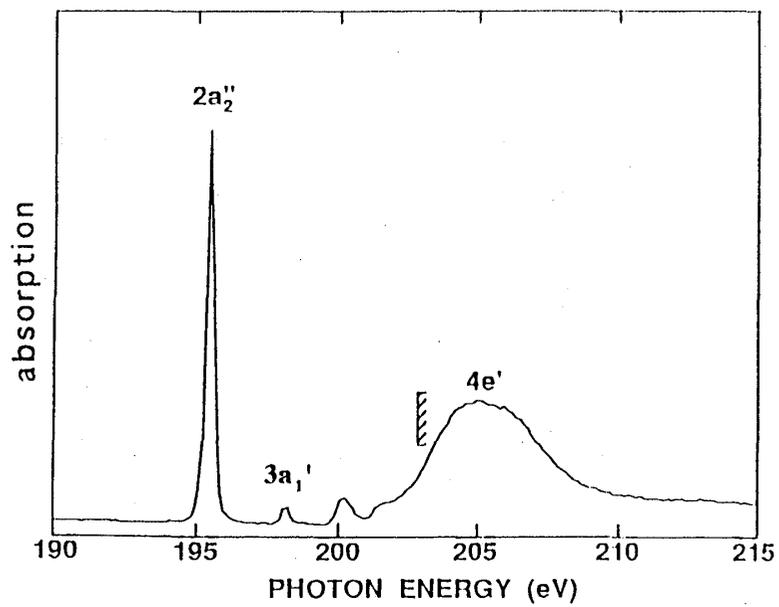


図 11: BF₃分子の 1s 内殻吸収スペクトル [18]

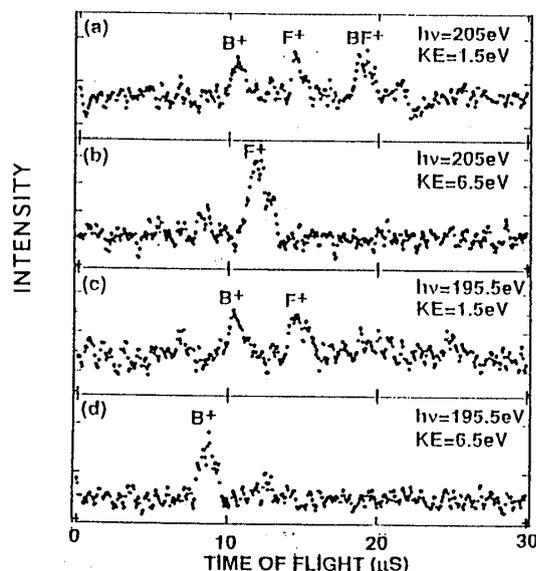


図 12: BF_3 分子の $1s$ 内殻共鳴励起後の解離イオン飛行時間スペクトル [20]

を起こしていると考えられる。高いエネルギー状態への励起では、励起された電子は直ちに電離してしまい、オージェ過程により BF_3 分子は 2 価イオン状態になりクーロン反発でバラバラに解離するのであろう。(クーロン爆発という。) それでは分子軌道 $2a_2'$ に共鳴励起したときは何が起きているのだろうか？

この疑問の解決には、共鳴オージェ電子スペクトルの解析が決定的な役割を果たした [21]。一般に、内殻電子を離散準位へ共鳴励起したときのオージェ過程には、図 13 に示すように、励起された電子がオージェ遷移に参与する参与型オージェ (participant Auger, PAES) 過程と、励起状態にとどまって、他の電子がオージェ遷移するのを傍観している傍観型オージェ (spectator Auger, SAES) 過程がある。この二つは、放出電子のエネルギーが異なるので分離して観測される。図 14(b) は、どちらも $1s \rightarrow 2a_2'$ 励起に伴う共鳴オージェ電子スペクトルの測定結果である。ただし、図の左は参与型、右は傍観型の測定値である。ここで、横軸は入射光子のエネルギーから放出電子のエネルギーを差し引いた「束縛エネルギー」であるが、放出電子の運動エネルギーは左側に向かって増大している、と理解して欲しい。

この電子スペクトルの特徴は、著しい非対称性である。とくに、参与型オージェスペクトル (PAES) が、運動エネルギーの低エネルギー側 (右側) に向かって長く裾を引いているのが分かる。この裾構造は、図 4 に示した F-中心のホット・ルミネッセンスの裾構造を思い出させないだろうか？ また、このスペクトルは、上に述べた BF_3 分子の解離の形態が、励起エネルギーによって異なることと関連しているのではないだろうか？ そこで、田中、上田および筆者 [22] は、次のようなモデルによってこれらの実験を説明した。

図 11 の吸収スペクトルをよく見ると、 $2a_2'$ 吸収の高エネルギー側に、弱いながらも $3a_1'$ 軌道への吸収が見られる。 $3a_1'$ 軌道は、s 的な対称性を持ち、B $1s$ 内殻からは光吸収遷移が許され

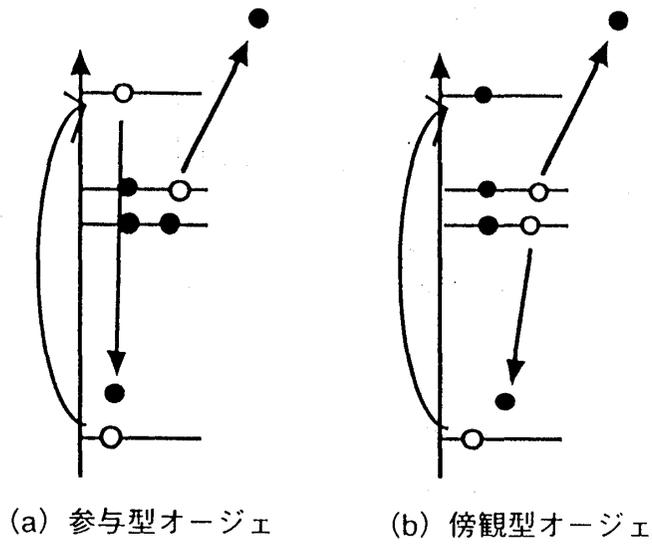


図 13: 2 種類の共鳴オージェ過程 (a) 参与型オージェ (b) 傍観型オージェ

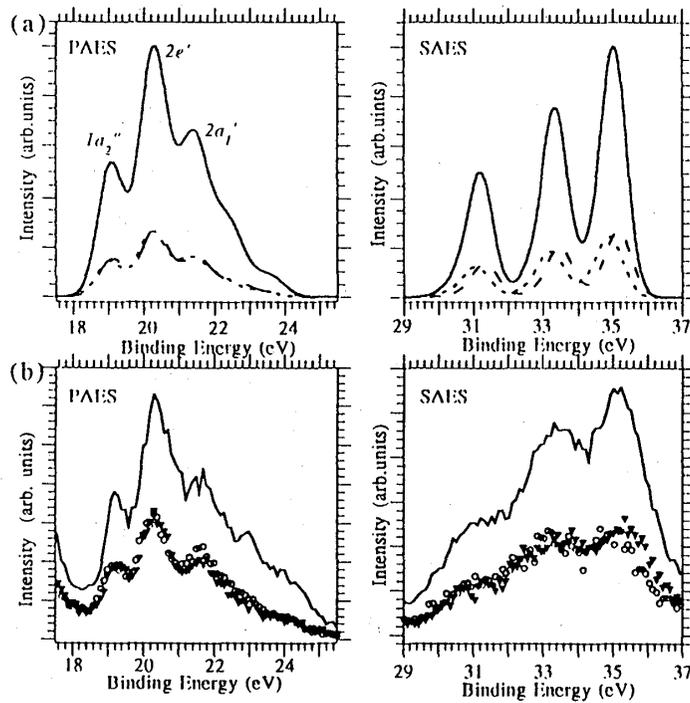


図 14: BF_3 の 1s 内殻共鳴オージェ電子スペクトルの理論値 (a) と測定値 (b) [22]

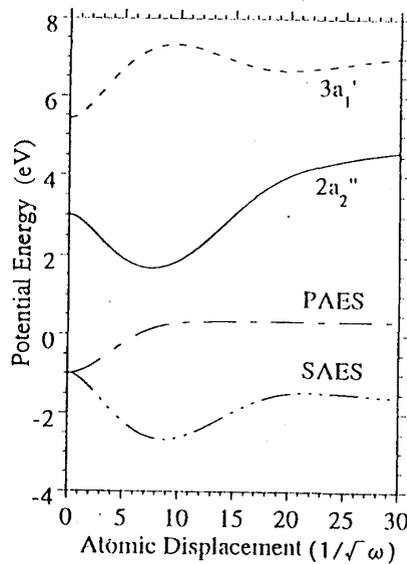


図 15: BF_3 分子の $1s$ 共鳴励起状態での断熱ポテンシャル [22]

ないにもかかわらずこのように吸収があるのは、分子変形の効果で p_z 的対称性を持つ $2a_2''$ と混成しているためと思われる。この混成を引き起こす分子変形は、 p_z 的な対称性の変形すなわち平面から B 原子が飛び出す $D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ の変形である。そして、これこそ $2a_2''$ 共鳴励起のときに、 B^+ イオンが飛び出して来るピラミッド型変形そのものではないか！このような、互いに近接した対称性の異なる電子状態が、対称性を破るような変形を伴って混成する現象を「擬ヤーン・テラー効果 (quasi Jahn-Teller effect)」と呼ぶ。とくに基底状態ではなく、励起状態で起こる場合を区別して「動的擬ヤーン・テラー効果」と呼ぶこともある。

田中・萱沼・上田は、 $D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ の変形のみを考慮した簡単な振動・電子結合モデルを作り、実験の解析を行った。図 15 はこのモデルによる励起状態での断熱ポテンシャルである。この図には、内殻共鳴励起状態 (上の 2 本) と、オージェ遷移の 2 つの終状態 (PAES と SAES) の断熱ポテンシャルを、プロットしてある。エネルギーの原点は適当に変えてある。横軸は $D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ 変形の大きさに比例する。内殻電子が $2a_2''$ 状態に励起されると、 $3a_1'$ 軌道からの擬ヤーン・テラー効果により断熱ポテンシャルが押し下げられ、原点 (平面配置) は不安定になっている。一方、オージェ遷移の終状態は 2 つあり、それぞれで断熱ポテンシャルの形状が異なる。参与型オージェ終状態では、擬ヤーン・テラー効果の原因となっていた電子が、もう存在しないので、断熱ポテンシャルは原点で再び安定となっている。一方、傍観型オージェ終状態では、相変わらず不安定化した $2a_2''$ 軌道に電子が存在する上に、価電子がさらに 2 つ抜けているので、ポテンシャルの不安定性はさらに高まり、全体として解離型になっていると考えられる。この図には示されていないが、基底状態では勿論、原点は安定である。

このモデルによって計算されたオージェ電子スペクトルを図 14(a) に示してある。計算は、分子振動を量子化して電子励起からオージェ電子放出までを一連の 2 次量子過程として行う。

前節で述べた共鳴2次光学スペクトルの計算と同様に、動的な描像は自動的に応答関数の中に組み込まれているのである。電子・振動相互作用の大きさや、電子準位のエネルギーなどのパラメーターは、吸収スペクトルの形状などを再現するように決定する。また、図14で、複数のピークが存在するが、これはオージェ遷移に関わる占有軌道がいくつかあるためであり、計算では1つのピークに対応する形状のみを求め、適当な強度比でそれらを足し合わせてある。

参与型オージェ電子スペクトルが、放出電子の運動エネルギーの低エネルギー側に向かって裾を引くのは、半古典的描像に立つて次のように理解出来る。X線励起により、 BF_3 分子は平面構造を保ったまま、垂直に $2a_2'$ 断熱ポテンシャル曲線の原点近傍に励起される (Franck-Condon近似) が、ここは不安定なので、直ちに振動を始める。この振動の途上で、PAESと記した参与型オージェ終状態に垂直遷移するので、その差で与えられる電子の運動エネルギーは減少する。低エネルギー側に向かって強度が減るのは、断熱ポテンシャルを滑り降りるにつれて加速されるのと、励起状態に存在する数が減ることの両方の結果である。これはF-中心に見られるホット・ルミネッセンスの裾構造の起源と本質的に同じであり、dynamical Auger spectrumと名付けられた。一方、傍観型オージェ遷移では、終状態断熱ポテンシャルは、ますます不安定化しているので、垂直遷移により、むしろ高エネルギー側に裾を引く。実際、実験のスペクトルにもその傾向が見られる。このような、放出される粒子が「高エネルギー側に裾を引く」奇妙な緩和過程は、内殻励起の時だけに起こる現象である。

このように、 BF_3 分子の分子解離の謎を、オージェ電子スペクトル、X線吸収スペクトルの解析を通じて解決することが出来た。 $2a_2'$ 分子軌道に共鳴励起された分子が、特殊な分子解離モードに入るのは、擬ヤーン・テラー効果が駆動力となって引き金を引いていたからである。さらに、その分子変形は、1s内殻に正孔が生き残っている内殻励起状態で進行していることも分かった。このモデルによれば、 $2a_2'$ 共鳴励起で分子解離が見られるのは傍観型オージェ終状態についてであり、参与型オージェ終状態では解離しないと予測されるが、このこともオージェ電子と解離イオンを同時に計測する実験により確認されている。

BF_3 分子は、分子形状も電子状態も、極めて簡単な構造を有していたため、内殻励起に伴う複雑な緩和過程を、隅々までスッキリと理解できた幸運な例と言える。しかし、ここで起きていることは、決して特殊な現象ではなく、同様の内殻励起状態での原子移動が、他の様々な分子でも起きていることが確認されている。また、分子解離のモードを、共鳴励起によりどの準位を励起するかによって選択出来る可能性があることも分かった。より複雑な構造を持つ分子や高分子で、内殻励起を行うことにより、位置選択的な切断などの結合操作を行う試みもなされており [6]、今後の進展が期待されている。

3.3 ダイヤモンドの内殻励起子

ダイヤモンド (C) は、5.4eVほどのバンドギャップを持つ典型的な共有結合結晶で、その独特の物性から、各種のデバイスへの応用が考えられている。この節では、固体中における内

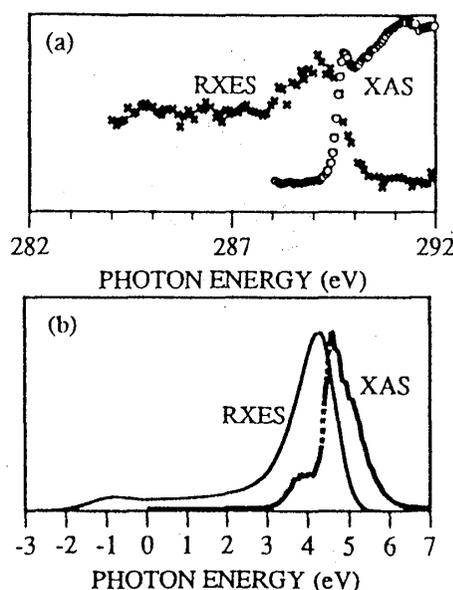


図 16: ダイヤモンドの 1s 内殻励起子吸収と発光の測定値 (a) と理論値 (b)

殻共鳴励起効果の 1 例として、C の 1s 内殻励起子による X 線共鳴発光について紹介する。Ma ら [23] は、ダイヤモンドの C 1s 内殻から伝導帯への X 線吸収と発光測定を行った。図 16(a) は、その測定結果である。吸収端には内殻励起子のピークが見える。このピーク位置で励起したときの逆過程である共鳴発光スペクトルが、図に×で示されている。C は、 BF_3 の B と同様、価電子帯の下には 1s 内殻があるだけの構造である。表 1 に見られるとおり発光効率は極めて低く、大半はオージェ過程で緩和する。測定された発光スペクトルの特徴は、励起位置から低エネルギー側に伸びる構造である。この発光始状態のエネルギー位置はバンドギャップ中にあり、そこには電子は存在しないので、裾構造は励起電子の緩和によるものと考えられる。

ところで、C の内殻励起子の電子状態を考えてみると、内殻正孔の波動関数は十分にコンパクトなので、励起電子からすれば、原子核と内殻正孔の電荷を合わせて、C 原子を周期表の一つ右隣の N 原子で置き換えたものと同等に見えるであろう。すなわち、C の内殻励起子状態は C 中の中性 N ドナーの電子状態にほぼ等しい。これを $Z+1$ 等価内殻 ($Z+1$ equivalent core) の近似と呼ぶ。ダイヤモンド中の N ドナーは、4 本の sp^3 結合のボンドの一つを切って、[1,1,1] 方向へオフセンター緩和して深い準位を形成していることが、ESR 測定などから確認されている [24]。このような $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$ 型のオフセンター緩和は、Si 中の N ドナーや GaAlAs 結晶中の DX 中心などと呼ばれる深い不純物準位でも起きていることが知られている [25]。ダイヤモンドの C 1s 内殻励起子状態を共鳴励起することは、突然、光で N ドナーを注入したのと同じである。それゆえ、Ma らの観測した X 線発光は、このオフセンター緩和の途上から出る X 線ホットルミネッセンスではなからうか？

田中と筆者 [26] は、このアイデアに基づいて、図 17 のような簡単なクラスターモデルで発光スペクトル解析を行った。励起された C 原子と、それを取り巻く 4 個の C 原子のみを切

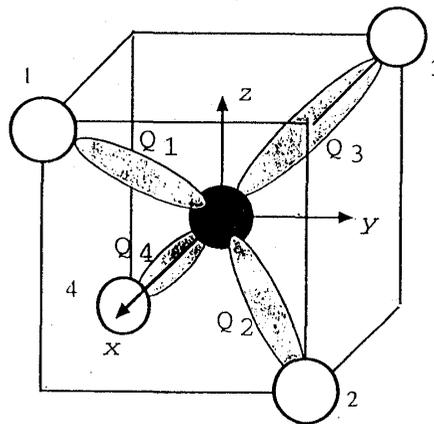


図 17: ダイヤモンドの内殻励起子のクラスターモデル

り出し、電子軌道としては、励起電子が入る sp^3 反結合軌道のみを考える。また、原子変位も、中心 C の x, y, z 方向の変位のみを取り入れ、反結合分子軌道が、変位の大きさに比例してエネルギーが上下すると近似する。(当然、二つの C 原子が離れるほどその間の軌道エネルギーは下がる。) これは、 $s(A_1)$ 軌道と、 $p(T_2)$ 軌道との擬ヤーン・テラー効果と $p(T_2)$ 軌道内部でのヤーン・テラー効果の双方を含む相互作用である。モデルに含まれるパラメータは、*ab initio* 計算の結果などを再現するように決めておく。図 18 は、求められた内殻励起状態での断熱ポテンシャル面の $[1,1,1]$ 方向に沿った断面図である。一番低い s 軌道と、縮退していた p 軌道とが格子歪により混成し、最低状態にオフセンター不安定性が生じている。田中・萱沼は、格子振動を量子化し、2 次光学スペクトルの公式により発光スペクトルを計算した。計算に際しては、約 10 万次元の基底を必要としたため、固有状態を求めることをせず、スペクトル母関数を計算してフーリエ変換するという手法を用いた。

図 15(b) は、計算により求めた X 線吸収スペクトルと発光スペクトルである。励起状態の寿命は 50 フェムト秒としてある。X 線照射により、系は p 状態の断熱ポテンシャル (上の分枝) に励起されるが、直ちに下の分枝に非断熱遷移して坂道を転がり始める。低エネルギー側に伸びる発光スペクトルはその過程からの遷移による。計算されたスペクトル形状は、非対称構造を再現しており、定性的には実験と一致している。しかし、理論スペクトルでは、レーリ-散乱に起因する共鳴ピークが実験よりはるかに強く現われ、ホットルミネッセンスは弱い裾として観測されるであろうことを予言しており、実験と食い違っている。この差が何に起因するのかは現時点では不明である。

このオフセンター緩和の駆動力は何だろうか? 一般に、共有結合結晶の伝導帯が、反結合軌道でできていることを考えると、次のような説明が可能であろう。ドナー電子や、内殻励起子の電子が、強く束縛されると、もはや有効質量近似は成り立たず、電子は 4 本の sp^3 反結合軌道にまたがって存在することになる。そこで、この反結合軌道を渡り歩くことによるエネルギーの利得と、結合の一つを切ってダングリングボンドを占有して安定化することの競合とな

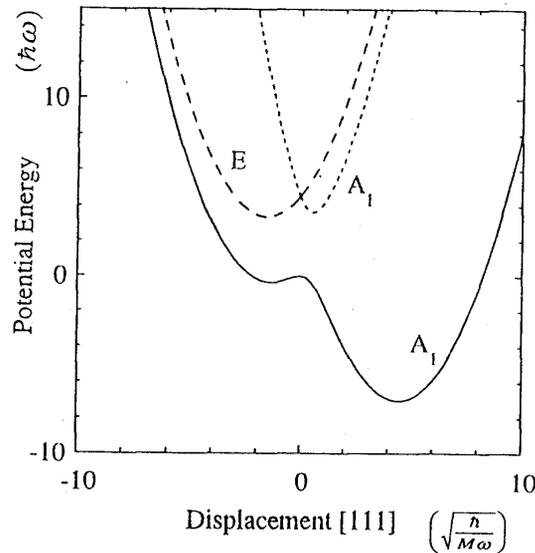


図 18: ダイヤモンドの C 1s 内殻励起子状態の断熱ポテンシャル [22]

り、後者が勝てばオフセンター緩和するのであろう。この原理は DX 中心や EL 中心などの不純物中心でも成立していると考えられる。

内殻励起子の寿命は短く、C のオフセンター緩和の途中で内殻正孔のオージェ崩壊が起きる。その後、格子系に何がおきるかは不明である。最近、アモルファスシリコンに X 線照射を加えてアニールしてやると、照射部分にだけ結晶化が起きていることが見つかっている [27]。この現象にも、内殻励起状態でのダイナミクスが関与している可能性があるかも知れない。

§4 振動外場によるコヒーレント制御

レーザー光の持つコヒーレンスを利用して、励起状態の電子波制御をしよう、という試みが数多く提案されている。ここでは、物質系の量子力学的コヒーレンスが保たれているような系に、振動外場を印加してそのエネルギーを揺すったとき、何が起こるか考えてみよう。振動外場の波長は系のサイズに比較して十分長いとする。これは時間に依存したシュタルク効果の問題で、古くから考えられてきたのではあるが、最近の技術の進歩もあって、現実の問題としてリバイバルしている [28]。そのきっかけの一つは、P.Hänggi[29] らのグループにより発見され、coherent destruction of tunneling と名付けられた現象である。彼等は、二重ポテンシャル井戸の左右のポテンシャルをシーソーのように上下に揺する振動外場をかけた時、片方に作られた初期波束が、他方へトンネル遷移してゆく様子を数値計算により調べていて、振動の振幅と振動数がある条件をみたと、トンネル遷移が完全に抑制されることに気付いた。振動の振幅が十分小さければ、波束のダイナミクスはトンネル分裂した最低 2 準位の空間に限って考えればよい。トンネル遷移行列を定数 Δ で表わすと、結局、次のような単純なハミルトニアン

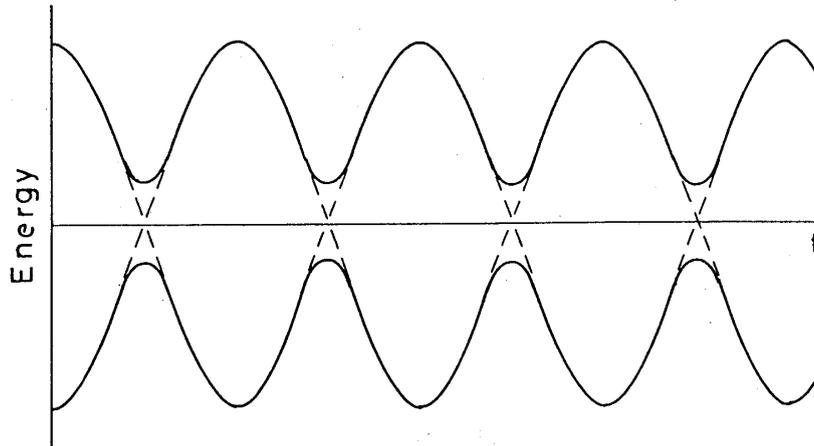


図 19: 周期交差 2 準位系

で駆動される 2 準位系の時間発展の問題に帰着する。

$$H(t) = \frac{1}{2}A \cos(\omega t) (|1\rangle\langle 1| - |2\rangle\langle 2|) + \Delta (|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|). \quad (10)$$

ここに、 $|1\rangle$ 、 $|2\rangle$ はそれぞれ右および左の局在準位を表わしている。 $t=0$ に系が $|1\rangle$ にいたとして、時刻 t で $|2\rangle$ に移っている確率 $P(t)$ を問題にする。このハミルトニアンは、およそ考える限りで最も単純なハミルトニアンであるが、量子系のダイナミクスについて調べるうえで役に立つ。図 19 に、準位の時間発展の概念図を示しておく。ただし、実線は、時間を止めて対角化したときの固有状態（断熱固有状態）のエネルギーを表わす。これに対してハミルトニアンの対角項（透熱固有状態）は、図の破線のように交差を繰り返す。

Hänggi 達が調べたのは、 Δ が非常に小さくて、1 回の振動の間には $P(t)$ の変化が微小量とみなせるような場合である。この場合、簡単な議論により、系の時間発展は近似的に非対角要素が Δ から $J_0(A/\omega)\Delta$ に変わった時間を含まない縮退 2 準位系の時間発展で置き換えられることがわかる。ただし、 $J_0(x)$ は 0 次のベッセル関数である。このとき、よく知られているように、 $P(t)$ は

$$P(t) = \sin^2\{J_0(A/\omega)\Delta t\} \quad (11)$$

となるので、 A/ω が 0 次のベッセル関数のゼロ点と一致すると、恒等的に $P(t) = 0$ となって、トンネル遷移が抑止されるわけである。

この coherent destruction of tunneling 現象の物理的起源を明らかにするために、振動の振幅が十分大きくて、波動関数の混じりあいがあるが、交差点近傍に限られるという条件下で何が起こるか考えてみる [30]。この極限で、系の時間発展は、交差点での瞬間的な飛び移りと、自由な propagation との繰り返しになるであろう。飛び移りの様子は、Landau-Zener の公式を波

動関数のコヒーレンスまで考慮した2行2列の転送行列によって記述できる [31]。最終的に n 回目の交差後の $P(t)$ は

$$\begin{aligned} P_n &= 1 - q[\cos(n\theta)/\cos\theta]^2, & n = \text{odd}, \\ P_n &= q[\sin(n\theta)/\cos\theta]^2, & n = \text{even} \end{aligned} \quad (12)$$

と求められる。ただし、 $q \equiv \exp(-2\pi\Delta^2/A\omega)$ は断熱性パラメータで、 θ は $\sin\theta = \sqrt{1-q}\sin(\alpha+\phi)$ で与えられる位相因子。ここに、 α は交差から交差までの動学位相因子、 ϕ は交差における Stokes 位相とよばれる位相因子 (幾何学的位相因子の一つ) である。この公式によれば、ある整数 k に対して、位相因子 θ が $\theta = k\pi$ を満足すると、 $P(t)$ は 0 と $1-q$ の間を振動する。すなわち、最初の交差で q 対 $1-q$ に分岐した波動関数が2回目の交差で完全に元に戻ることになる。これは、光の干渉効果を調べる Young のダブル・スリットの実験にどこか似ていないだろうか? ダブル・スリットの実験では、二つの経路の行路長の差が干渉パターンを作り出したが、準位交差問題では、ヒルベルト空間内での二つの経路の、動学位相因子と幾何学的位相因子から来る位相差が、干渉パターンを与える。Young の実験が空間でのコヒーレンスの効果を見ているのに対して、準位交差での干渉は時間軸に沿ったコヒーレンスの効果である。

上の公式で Δ が十分小さい、という極限を調べると、Hänggi らが導いた結果に帰着する。このことから、量子トンネル効果の抑制は、周期的準位交差で波動関数の位相コヒーレンスが破壊的に働く結果 (destructive interference) である、と理解できる。実際、位相の緩和を考慮した decoherence model では、トンネル遷移の抑制は失われ、時間の経過とともに、 $P(t)$ は 0.5 に向かって緩和して行く [32]。

2準位系での coherent destruction of tunneling は、波動関数の局在現象としてとらえることも出来る。実際、Dunlap-Kenkre [33] により (10) 式を1次元 tight binding model に拡張したモデルが調べられ、dynamical localization の現象が見つかっている。(不思議なことに、サイト数無限大の Dunlap-Kenkre モデルは解析的に解けるが、2サイトに限定した (10) 式の時間発展の解析解は求められない。) 最近、この dynamical localization を実験的に観測する試みがなされるようになってきた。理論的にも、超格子のミニバンドやバルクのバンド構造が振動外場によってどのように変化するかに興味を持たれている [34, 35]。河野ら [36] は、GaAs 単結晶に赤外域のレーザービームを照射すると、光吸収端がドラマチックに低エネルギーシフトする現象を見い出している。ここで、有効バンド幅が、振動外場により reduce される (~電子の局在) ことと、バンド・ギャップ E_g が reduce されることとは別の事柄であることに注意する必要がある。振動外場による E_g の減少を説明するためには、半導体のバンドギャップが、電子のホッピング・エネルギーで決まっていることを取り込んだ計算をする必要がある。また、この問題は、強い非共鳴光照射下での光吸収とは何か、という理論上の新しい課題も提起している。現在、その研究も進められている。

量子系の coherent control は、原子・分子のみならず、固体についても研究が進められていて、今後の進展が期待される。最近、Josephson 効果を利用した量子ドットでのマクロ（メゾ？）波動関数の長時間 Rabi 振動が始めて観測された [37]。時間軸に沿っての量子力学的コヒーレンスは、これまでは、超高速非線形分光でようやく観測されるような対象であった。ピコからナノ秒程度の時間を（日常感覚から見て遠い、という意味で）「マイクロな時間」と呼ぶことにすると、ミリ秒から秒の世界は「マクロな時間」（水泳や陸上の短距離競技では 10 ミリ秒まで計測される！）、その中間（マイクロ秒）は「メゾな（??）時間」と呼べるかも知れない。空間的量子コヒーレンスの拡大は、現在、様々な「メゾスコピック量子効果」の舞台として研究が進められている。今後、たとえば、量子コンピュータの実用化などに向けて、時間的量子コヒーレンスがどこまで拡大できるか、メゾな時間まで拡げることができるか、が一つの課題となるのではなかろうか？

謝辞

共同研究者の田中智氏には、有意義な議論をして頂き、また、未発表の図などを使わせて頂いた。ここに感謝します。

Appendix I 2次光学スペクトルの母関数の導出

$$H = H_1|1\rangle\langle 1| + H_2|2\rangle\langle 2|, \quad (13)$$

$$H_1 = \sum_k \omega_k b_k^\dagger b_k, \quad (14)$$

$$H_2 = \epsilon + \sum_k \omega_k b_k^\dagger b_k + \sum_k \alpha_k \omega_k (b_k^\dagger + b_k) \quad (15)$$

で表わされる2準位電子・格子結合系 ($\hbar = 1$) に対して、入射光の振動数 Ω_1 、放出光の振動数 Ω_2 に対する散乱確率 $I(\Omega_1, \Omega_2)$ を計算してみよう。なお、2次光学スペクトルの一般論については Toyozawa *et al.*[38]などを参照。

$I(\Omega_1, \Omega_2)$ は、Heisenberg-Kramers の2次摂動の公式より、一般に

$$I(\Omega_1, \Omega_2) = 2\pi \left\langle \sum_f \left| \sum_m \frac{\langle f|m\rangle\langle m|i\rangle}{E_m - i\gamma - E_i - \Omega_1} \right|^2 \delta(\Omega_1 + E_i - \Omega_2 - E_f) \right\rangle, \quad (16)$$

と書ける。ただし、 $|f\rangle$ と $|i\rangle$ は、 H_1 の、また、 $|m\rangle$ は H_2 の固有状態でフォノンの波動関数であり、 $\langle \dots \rangle$ は初期状態 $|i\rangle$ に関するカノニカル平均を表わす。 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ の間を結ぶ遷移双極子モーメントなどの定数は省略した。また、 γ は、励起状態の寿命を表わすパラメータである。

$I(\Omega_1, \Omega_2)$ は、公式

$$2\pi\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ixt) dt$$

$$\frac{1}{x - i\gamma} = \int_0^{\infty} \exp[-i(x - i\gamma)t] dt$$

により次の3重積分の形に変形出来る。

$$I(\Omega_1, \Omega_2) = \int_0^{\infty} d\tau \int_0^{\infty} d\tau' \int_{-\infty}^{\infty} d\sigma F(\tau, \tau', \sigma) \exp[-i\Omega_1\sigma + \Omega_2\mu - \gamma(\tau + \tau')], \quad (17)$$

$$F(\tau, \tau', \sigma) = \langle e^{iH_2\tau'} e^{iH_2\mu} e^{-iH_2\tau'} e^{-iH_1\sigma} \rangle, \quad (18)$$

$$\langle \dots \rangle \equiv \text{Tr} \rho_0 \dots / \text{Tr} \rho_0. \quad (19)$$

この式は $\tau = t_2 - t_1$, $\tau' = t_2' - t_1'$, $\sigma = t_1 - t_1'$, $\mu = t_2 - t_2'$ ($\tau + \sigma = \tau' + \mu$) とおき、 $[\rho_0, H_1] = 0$ に注意して

$$F(\tau, \tau', \sigma) = \text{Tr} \{ e^{-iH_1(t-t_2)} e^{-iH_2(t_2-t_1)} e^{-iH_1 t_1} \rho_0 e^{iH_1 t_1'} e^{iH_2(t_2'-t_1')} e^{iH_1(t-t_2')} \} / \text{Tr} \rho_0, \quad (20)$$

と書けば物理的意味が分かる。

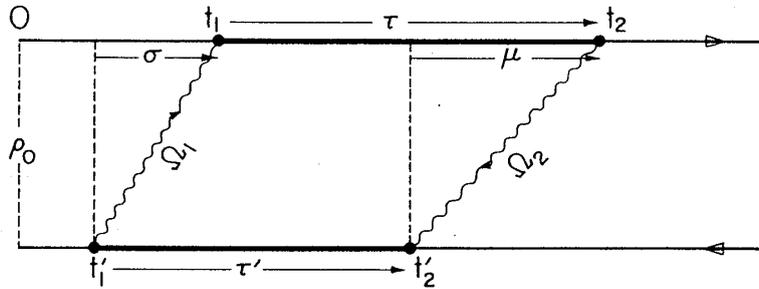


図 20: 共鳴 2 次光学過程のダイアグラム (文献 [38] より転載)

$\tau_1 = t_1, \tau_2 = t_2, \tau_3 = t_2', \tau_4 = t_1'$ と時間の index を付け替えて

$$\begin{aligned}
 F(\tau, \tau', \sigma) &\equiv F(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) \\
 &= \langle e^{-i(0-\tau_4)H_1} e^{-i(\tau_4-\tau_3)H_2} e^{-i(\tau_3-\tau_2)H_1} e^{-i(\tau_2-\tau_1)H_2} e^{-i(\tau_1-0)H_1} \rangle \\
 &= \langle e^{i\tau_4 H_1} e^{-i\tau_4 H_2} e^{i\tau_3 H_2} e^{-i\tau_3 H_1} e^{i\tau_2 H_1} e^{-i\tau_2 H_2} e^{-i\tau_1 H_2} e^{-i\tau_1 H_1} \rangle.
 \end{aligned} \tag{21}$$

$\Lambda(\tau) \equiv e^{i\tau H_1} e^{-\tau H_2}$ とおけば

$$F(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) = \langle \Lambda(\tau_4) \Lambda^\dagger(\tau_3) \Lambda(\tau_2) \Lambda^\dagger(\tau_1) \rangle \tag{22}$$

$$\Lambda(\tau) = e^{-i\epsilon\tau} \prod_k \exp[i\tau \omega_k b_k^\dagger b_k] \exp[-i\tau \{ \omega_k b_k^\dagger b_k + \omega_k \alpha_k (b_k^\dagger + b_k) \}] \tag{23}$$

この式は、Wick の定理などを用いて計算することもできるが、ここでは Feynman の解きほぐし定理をもちいた少しトリッキーな計算方法を紹介しておこう。異なる k のモードは互いに可換であるから、特定のモードについて (23) を計算し、最後に \prod_k をとればよい。(母関数表示のご利益!) 以下、 k を省略。

Hausdorff の公式

$[[A, B], A] = [[A, B], B] = 0$ のとき、

$$\exp(A + B) = \exp A \exp B \exp(-[A, B]/2) = \exp B \exp A \exp([A, B]/2)$$

(1) $\Lambda(\tau) = \exp(i\tau H_1) \exp(-i\tau H_2)$ の変形

$$H_1 = \omega b^\dagger b, \quad H_2 = \epsilon + H_1 + \alpha \omega (b^\dagger + b),$$

任意の complex α に対して、 $U(\alpha) \equiv \exp(\alpha b^\dagger - \alpha^* b)$ とおけば

$$U^\dagger(\alpha) H_1 U(\alpha) = H_2 - \epsilon + \omega \alpha^2. \quad (24)$$

ゆえに

$$\begin{aligned} \exp(i\tau H_1) \exp(-i\tau H_2) &= \exp[-i(\epsilon - \omega \alpha^2)\tau] \exp(i\tau H_1) U^\dagger(\alpha) \exp(-i\tau H_1) U(\alpha) \\ &= \exp[-i(\epsilon - \omega \alpha^2)\tau] \exp[-\alpha(b^\dagger e^{i\omega\tau} - b e^{-i\omega\tau})] \exp[\alpha(b^\dagger - b)]. \end{aligned} \quad (25)$$

ただし、 $e^{i\tau H_1} b e^{-i\tau H_1} = b e^{-i\omega\tau}$ に注意。Hausdorff の公式より

$$U(\alpha) U(\beta) \equiv \exp(\alpha b^\dagger - \alpha^* b) \exp(\beta b^\dagger - \beta^* b) = e^{-(\alpha\beta^* - \alpha^*\beta)/2} U(\alpha + \beta). \quad (26)$$

よって、

$$\exp(i\tau H_1) \exp(-i\tau H_2) = \exp[-i(\epsilon - \omega \alpha^2)\tau + i\alpha^2 \sin \omega\tau] \exp[f(\tau) b^\dagger - f^*(\tau) b] \quad (27)$$

$$f(\tau) \equiv \alpha(1 - e^{i\omega\tau}) \quad (28)$$

$$F(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) = \exp[-i \sum_{j=1}^4 (-1)^j \{(\epsilon - \omega \alpha^2)\tau_j - \alpha^2 \sin \omega\tau_j\}] \langle U(\tau_4) U^\dagger(\tau_3) U(\tau_2) U^\dagger(\tau_1) \rangle \quad (29)$$

$$U(\tau_n) \equiv \exp[f(\tau_n) b^\dagger - f^*(\tau_n) b] \quad (30)$$

公式 (25) を繰り返し使って

$$\begin{aligned} U(\tau_4) U^\dagger(\tau_3) U(\tau_2) U^\dagger(\tau_1) &= \exp\left[\frac{1}{2} \sum_{i=2}^4 \sum_{j=1}^{i-1} (-1)^{i+j} \{f(\tau_i) f^*(\tau_j) - f^*(\tau_i) f(\tau_j)\}\right] \\ &\quad \times \exp\left[\sum_{j=1}^4 (-1)^j \{f(\tau_j) b^\dagger - f^*(\tau_j) b\}\right] \end{aligned} \quad (31)$$

$g \equiv \sum_{j=1}^4 (-1)^j f(\tau_j) = -\sum_{j=1}^4 (-1)^j \alpha e^{i\omega\tau_j}$ とおけば、最終的に、期待値 $\langle \exp[g b^\dagger - g^* b] \rangle$ が計算できればよいことになる。

(2) $\langle \exp[g b^\dagger - g^* b] \rangle$ の計算

Tr の中でぐるぐる回すトリック。

$\exp[g b^\dagger - g^* b] = \exp(-|g|^2/2) \exp(g b^\dagger) \exp(-g^* b)$ に注意して

$$\begin{aligned} \text{Tr} e^{-\beta\omega b^\dagger b} e^{g b^\dagger} e^{-g^* b} &= \text{Tr} e^{-\beta\omega b^\dagger b} e^{g b^\dagger} e^{\beta\omega b^\dagger b} e^{-\beta\omega b^\dagger b} e^{-g^* b} \\ &= \text{Tr} e^{g e^{-\beta\omega} b^\dagger} e^{-\beta\omega b^\dagger b} e^{-g^* b} \\ &= \text{Tr} e^{-\beta\omega b^\dagger b} e^{-g^* b} e^{g e^{-\beta\omega} b^\dagger} \\ &= \exp(-|g|^2 e^{-\beta\omega}) \text{Tr} e^{-\beta\omega b^\dagger b} e^{g e^{-\beta\omega} b^\dagger} e^{-g^* b} \end{aligned} \quad (32)$$

同じ操作を n 回繰り返して

$$= \exp(-|g|^2 \sum_{m=1}^n e^{-m\beta\omega}) \text{Tre}^{-\beta\omega b^\dagger b} e^{ge^{-n\beta\omega b^\dagger}} e^{-g^* b} \quad (33)$$

$n \rightarrow \infty$ とすれば

$$\exp(ge^{-n\beta\omega b^\dagger}) \rightarrow 1, \quad \text{Tre}^{-\beta\omega b^\dagger b} e^{-g^* b} = \text{Tre}^{-\beta\omega b^\dagger b}.$$

よって

$$\begin{aligned} \text{Tre}^{-\beta\omega b^\dagger b} e^{gb^\dagger - g^* b} / \text{Tre}^{-\beta\omega b^\dagger b} &= \exp[-|g| \left\{ \frac{1}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} e^{-m\beta\omega} \right\}] \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2}|g|^2(1+2\bar{n})\right] \end{aligned} \quad (34)$$

ただし、 $\bar{n} \equiv 1/(e^{\beta\omega} - 1)$.

$$\begin{aligned} F(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) &= \exp\left[-i \sum_{j=1}^4 (-1)^j \{(\epsilon - \omega\alpha^2)\tau_j - \alpha^2 \sin \omega\tau_j\}\right] \\ &\times \exp\left[\frac{1}{2} \sum_{i=2}^4 \sum_{j=1}^{i-1} (-1)^{i+j} \{f(\tau_i)f^*(\tau_j) - f^*(\tau_i)f(\tau_j)\} - \frac{1}{2} \left| \sum_{j=1}^4 (-1)^j \alpha e^{i\omega\tau_j} \right|^2 (1+2\bar{n})\right] \end{aligned} \quad (35)$$

ここで

$$\begin{aligned} f(\tau_i)f^*(\tau_j) - f^*(\tau_i)f(\tau_j) &= \alpha^2(e^{i\omega(\tau_i-\tau_j)} - e^{-i\omega(\tau_i-\tau_j)}) \\ &\quad + e^{-i\omega\tau_i} + e^{i\omega\tau_j} - e^{i\omega\tau_i} - e^{-i\omega\tau_j}, \end{aligned} \quad (36)$$

$$\sum_{j=1}^4 (-1)^j \tau_j = -\sum_{i=2}^4 \sum_{j=1}^{i-1} (-1)^{i+j} (\tau_i - \tau_j), \quad (37)$$

$$\sum_{j=1}^4 (-1)^j \sin \omega\tau_j = -\sum_{i=2}^4 \sum_{j=1}^{i-1} (-1)^{i+j} (\sin \omega\tau_i - \sin \omega\tau_j) \quad (38)$$

などに注意して整理、 \sum_k をとると、最終的に

$$F(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) = \exp\left[-i\epsilon \sum_{j=1}^4 (-1)^j \tau_j + \sum_{i=2}^4 \sum_{j=1}^{i-1} (-1)^{i+j} G(\tau_i - \tau_j)\right], \quad (39)$$

ただし、

$$\begin{aligned} G(t) &= \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\sigma \langle V(\tau)V(\sigma) \rangle \\ &= -\sum_k \alpha_k^2 \{i\omega_k t + (\bar{n}_k + 1)e^{-i\omega_k t} + \bar{n}_k e^{i\omega_k t} - (2\bar{n}_k + 1)\}. \end{aligned} \quad (40)$$

vertex が $2n$ 個のときも同様に、このテクニックで母関数 $F(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{2n})$ が計算できる。

Appendix II 2準位-フォノン系の時間発展

Appendix Iと同様に次のような2準位系のハミルトニアンを考える。(ℏ = 1)

$$H = H_1|1\rangle\langle 1| + H_2|2\rangle\langle 2| + J|2\rangle\langle 1| + J^*|1\rangle\langle 2| \quad (41)$$

ただし、 H_1 と H_2 は、それぞれ準位1と準位2の部分空間でのハミルトニアンで、フォノンの演算子により次のように書けるものとする。

$$H_1 = \sum_k \omega_k b_k^\dagger b_k \quad (42)$$

$$H_2 = H_1 + \epsilon + V, \quad (43)$$

$$V = \sum_k \alpha_k \omega_k (b_k^\dagger + b_k). \quad (44)$$

すなわち、状態1と状態2では、 k モードのフォノンの平衡位置が α_k に比例する値だけずれているとして、さらに状態1と2の間に遷移行列要素 J が存在する。この時、たとえば時刻 $t=0$ に系が状態1の熱平衡状態にあったとして、時刻 t で状態2に移っている確率 $P(t)$ などを知りたい。これは、量子摩擦場中での量子トンネリングの問題のプロトタイプ・モデルである。

ここに与えたような、フォノン場との線形相互作用のモデルは、非常によい性質を持っていて、様々な動的応答関数に対するフォノン場からの影響は、全て、相互作用 V の2次の相関関数あるいはそのフーリエ成分を与えることで完全に決まる。すなわち $V(t) \equiv \exp(iH_1 t)V \exp(-iH_1 t)$ を用いてつぎのように定義されるスペクトル密度関数のみの情報で記述されてしまうのである。

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle V(t)V(0) \rangle \exp(i\omega t) dt \\ &= \sum_k \alpha_k^2 \omega_k^2 [(n_k + 1)\delta(\omega - \omega_k) + n_k \delta(\omega + \omega_k)]. \end{aligned} \quad (45)$$

ただし、 $\langle \dots \rangle$ は基底状態でのフォノンに関するカノニカル平均、また、 n_k はフォノン数 $n_k \equiv 1/\{\exp(\omega_k/k_B T) - 1\}$ である。

$P(t)$ は具体的に密度行列 $\rho_0 \equiv \exp(-H_1/k_B T)/\text{Tr} \exp(-H_1/k_B T)$ を用いて

$$P(t) = \text{Tr} \{ \langle 2|e^{-iHt}|1\rangle \rho_0 \langle 1|e^{iHt}|2\rangle \} \quad (46)$$

と書ける。 $P(t)$ の振る舞いを調べる一つの方法は、 $P(t)$ を J で形式的に無限次まで摂動展開することである。これはAppendix Iと全く同じ方法で厳密に計算できて次のようになる[39]。

$$P(t) = - \sum_{n=1}^{\infty} (-|J|^2)^n L^{(n)}(t). \quad (47)$$

ここに

$$\begin{aligned} L^{(n)} &= \sum_{m=1}^n \int_0^t d\tau_1 \int_{\tau_1}^t d\tau_2 \cdots \int_{\tau_{2m-2}}^t d\tau_{2m-1} \int_0^t d\tau_{2m} \int_0^{\tau_{2m}} d\tau_{2m+1} \cdots \int_0^{\tau_{2n-1}} d\tau_{2n} \\ &\times \exp[-i\epsilon \sum_{j=1}^{2n} (-1)^j \tau_j + \sum_{i=2}^{2n} \sum_{j=1}^{i-1} (-1)^{(i+j)} G(\tau_i - \tau_j)], \end{aligned} \quad (48)$$

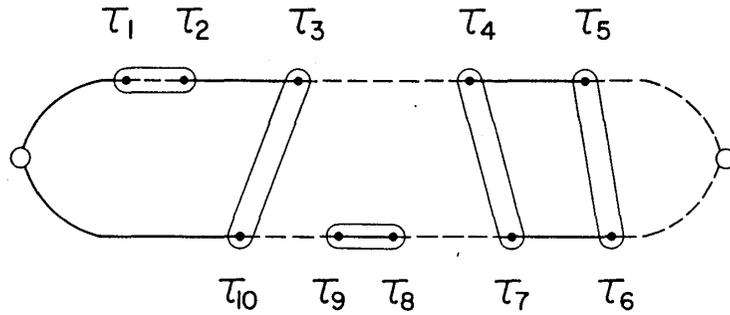


図 21: 2 準位系の時間発展を表わす Feynman 図形

ただし、 $G(t)$ は

$$\begin{aligned}
 G(t) &= \int_0^t ds \int_0^s ds' \langle V(s)V(s') \rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \Phi(\omega) [(1 - e^{-i\omega t})\omega^{-2} - it\omega^{-1}] \quad (49)
 \end{aligned}$$

で与えられる。

(20) 式は一見、複雑だが、その意味するところは、図 20 に示されているとおりである。すなわち、状態 $|1\rangle$ から出発した系が、時間の経過とともに、図の黒丸（バーテックス）で示されている時刻に $|1\rangle$ から $|2\rangle$ へ、あるいは $|2\rangle$ から $|1\rangle$ へ遷移 (virtual transition) を繰り返して、時刻 t で $|2\rangle$ に至る。密度行列の時間発展は、波動関数とそのエルミート共役の時間発展だから、上下 2 本の経路で表わされる。私達はフォノン系は見えていないのでフォノンについて密度行列のトレースをとると、全てのバーテックスの間に相関 $G(\tau_i - \tau_j)$ が生じる。

ここで、定数 J を光の電場 $E_j \exp(-i\omega_j t)$ で置き換えれば、(13) 式は、ただちに光学遷移を表わすハミルトニアンになる。とくに、4 次の摂動項に着目して、プローブ光と同じ振動成分 $\exp(-i\omega_2)$ を持つ項を集めれば、第 2 節で計算した差分透過率の公式が求まる。また、光吸収スペクトルや、2 次発光スペクトルの母関数は、それぞれ 2 次および 4 次の項に含まれている。

Appendix III Pairing-Off 定理

結合定数 $S \equiv \sum_k \alpha_k^2$ が 40~50 程度と大きい場合を、電子格子系の強結合極限と呼ぶ。強結合系では、各種の動力的物理量がしばしば解析的に評価できる。その理由となっているの

が、次の定理である [39]。

Pairing-Off Theorem

$S \gg 1$ のとき、 $P(t)$ の $2n$ 次摂動展開に現われるファインマン図形のうち、積分 (20) 式に有限の寄与をするのは、 $2n$ 個のバーテックスが、2つずつ接近してペアを作っている配置だけである。ペアの内部の時間間隔は $D^{-1} (\ll \bar{\omega}^{-1})$ 程度以下でなければならない。

Proof

Appendix I の (20) 式の被積分関数の exponent を実部と虚部に分けて $R(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{2n}) + iI(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{2n})$ とする。実部は具体的に

$$R(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{2n}) = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\omega) \omega^{-2} \left| \sum_{j=1}^{2n} (-1)^j \exp(i\omega\tau_j) \right|^2 \quad (50)$$

と変形できる。したがって $R(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{2n})$ は、非正値定符号で、かつ、特別な場合を除き、絶対値が $\int d\omega \Phi(\omega) \omega^2 \simeq S (\gg 1)$ 程度の大きな量となり、被積分関数はほとんどゼロとなる。特別な場合と言うのは、上式の絶対値の中がゼロとなる場合 ($\sum_{j=1}^{2n} (-1)^j \exp(i\omega\tau_j) = 0$) である。 ω に分布があるので、これを満足するのは pairing-off の配置に限る。(ただし、4 個以上の偶数個のバーテックスが偶然接近している場合は、相互の距離の条件はやや緩められる。) 証明終わり

pairing-off 定理の物理的意味は次のように述べられる。強結合系では、2 準位間のエネルギー差の揺らぎ (2 次のモーメント) が、振幅 D 程度と巨大になる。そのため、 D^{-1} 程度の時定数で、位相緩和を生じ、密度行列が非対角成分で発展する時間幅は短くなり、大部分の時間は対角成分で発展する。実際、pair-off したダイアグラムはすべて、この条件にかなっていることが分かる。これは、量子力学系の時間コヒーレンスが外界からの摂動によって失われ、(すなわち、可干渉性が失われ) 古典的世界へと移行する様子を記述する最も簡単なモデルとなっている。

上の議論から分かるとおり、pairing-off (半古典系への移行) のための条件には、相互作用 $V(t)$ の相関関数の実数部分しか関係しない。相関関数の実部は、エネルギーの揺らぎ (fluctuation, D) を表わしており、虚部はエネルギーの散逸 (dissipation, ΔE) に対応している。この二つの量は、Einstein の関係あるいは揺動散逸定理で結びついている。

参考文献

- [1] 豊沢豊 (私信) .
- [2] 最近のレビューとして、たとえば「新しい放射光の科学」(講談社サイエンティフィック、2000) 菅野暁、藤森淳、吉田博編。
- [3] D.Meshlach and Y.Silberberg, *Nature*, **396**, 239 (1998).
- [4] Y.Ohtsuki, H.Kono and Y.Fujimura, *J. Chem. Phys.* **109**, 9318 (1998).
- [5] I.Averbukh and M.Shapiro, *Phys. Rev. A* **47**, 5089 (1993).
- [6] 田中健一郎、文献 [2] の第 6 章。
- [7] T.S.Rose, M.J.Rosker and A.H.Zewail, *J. Chem. Phys.* **91**, 15 (1989).
- [8] Y.Kayanuma, unpublished (1978).
- [9] 小林孝嘉、*物理学会誌*、55 巻、339 ページ (2000) .
- [10] M.Nisoli *et al.* *Phys. Rev. Letters*, **77**, 3463 (1996).
- [11] Y.Kayanuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 292 (1988).
- [12] Y.Mori and H.Ohkura, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 663 (1990).
- [13] Y.Kayanuma, *Phys. Rev. B* **41**, 3360 (1990).
- [14] S.Tomimoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 7961 (1999).
- [15] S.L.Dexheimer *et al.*, *Phys. Rev. Letters*, **84**, 4425 (2000).
- [16] Y.Kayanuma and S.Tanaka, to be published in *Phys. Rev. B*.
- [17] L.Walters and C.P.Bhalla, *Phys. Rev. A* **3**, 1922 (1972) より一部改変。
- [18] 最近の解説として、田中智、萱沼洋輔、上田潔、*日本物理学会誌*、54、18 (1999).
- [19] M.Simon *et al.*, *Chem. Phys. Letters*, **238**, 42 (1995).
- [20] K.Ueda *et al.*, *Phys. Rev. A* **52**, R1815 (1995).
- [21] M.Simon *et al.*, *Phys. Rev. Letters*, **79**, 3857 (1997).

- [22] S.Tanaka, Y.Kayanuma and K.Ueda, Phys. Rev. A57, 3437 (1998).
- [23] Y.Ma *et al.*, Phys. Rev. Letters, 71, 3725 (1993).
- [24] W.V.Smith *et al.*, Phys. Rev. 115, 1546 (1959).
- [25] 「電子励起による非平衡固体ダイナミックス」 固体物理特集号、(アグネ出版、1993) .
- [26] S.Tanaka and Y.Kayanuma, Solid State Commun. 100, 77 (1996).
- [27] 佐藤史郎、千川純一、文献 [2] の第9章。
- [28] 最近のレビューとして M.Grifoni and P.Hänggi, Phys. Rep., 304, 229 (1998).
- [29] F.Grossmann, T.Dittrich. P.J.Jung and P.Hänggi, Phys. Rev. Letters, 67, 516 (1991),
F.Grossmann and P.Hänggi, Europhys. Letters 18, 571 (1992).
- [30] Y.Kayanuma, Phys. Rev. B47, 9940 (1993) and Phys. Rev. A50, 843 (1994).
- [31] C.Zener, Proc. R. Soc. London, A137, 696 (1932).
- [32] Y.Kayanuma, Phys. Rev. Letters 58, 1934 (1987) .
- [33] D.H.Dunlap and V.M.Kenkre, Phys. Rev. A34, 3625 (1986).
- [34] K.Drese and M.Holthaus, Phys. Rev. Letters, 78, 2923 (1997).
- [35] K.Johnson and A.Jauho, Phys. Rev. B57, 8860 (1998).
- [36] 河野淳一郎 (私信) .
- [37] Y.Nakamura, Yu.A.Pashkin and J.S.Tsai, Nature, 398, 786 (1999).
- [38] Y.Toyozawa, A.Kotani and A.Sumi, J. Phys. Soc. Jpn. 42, 1495 (1977).
- [39] Y.Kayanuma and H.Nakayama, Phys. Rev. B57, 13099 (1998).