学位論文

混晶中の励起子系における不規則性によって誘起された光学非線形性

吉川　寧一

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科

2007年3月

目 次

第1章　序章

実際の物質は完全結晶のように規則的ではなく、様々な不規則性が物質の状態を複雑に変化させ、規則系における純粋な物理的性質の観測を困難にする。不規則系の研究は長い歴史があるが、異なる種類の物質を混合することによる物質制御や不規則系に特有な新たな現象のため、不規則系の性質は今なお新しい興味を引きつけている。不規則性には、原子の位置自体は周期的格子をしているが格子を占める原子の種類がランダムになっている置換型不規則性や、原子の位置自体が不規則になった構造型不規則性などがある。また、不規則系の効果は新しいナノ物質科学技術において注目されている低次元系でも重要である [1–8]。不規則性の重要な役割は、様々な分子集合体 [9–14] と同様に、生物学的な系 [15–17] におけるエネルギー移動でも指摘されている。以下にそれぞれの系において調べられている不規則性の効果について述べる。

量子井戸のようなヘテロ構造の半導体では、界面の粗さによる不規則性を避けることができない。さらに半導体の合金やアモルファス半導体では本質的に不規則性を含んでいる。過渡的 4 光波混合 (TOFWM) において、不規則性がフォトンエコーと時間積分信号光強度の減衰をもたらすことが理論的に示され、準粒子間の相互作用のみで実験で示される位相緩和を解析できないことが指摘されている [18]。TOFWM の時間積分強度の減衰は強い偏光依存性を持ち、第 1 パルスと第 2 パルスの偏光が平行である励起より垂直である励起において大きくなる [19–23]。この減衰時間の差は不規則性がないときには現れず、また不規則性による光吸収スペクトルの広がりが大きくなると増加するので、不規則性に関係していることが示唆されている [19–23]。数値計算から、異なる 2 励起子状態間の干渉が垂直偏光励起による信号の減衰に重要な役割を果たしていることが指摘されている [1,2]。また、励起子のボーア半径より大きいスケールでの不規則性によるポテンシャル揺らぎ（量子島と呼ばれる）が存在する量子井戸では、それぞれの量子島が量子的に干渉しているかどうかが光学的性質に影響を与える。それぞれの島の励起子が、重いホールの励起子と軽いホールの励起子のように量子的に干渉している場合には、複雑な量子ビートが現れるが、量子ドットのように電磁気的に干渉している場合には、フォトンエコーが見られる。

この問題はコヒーレント励起分光 (CES) 実験などで調べられている [24–26]。また、励起子分子が関係した光学現象にも不規則性は影響を与える。時間積分強度において、励起子分子の束縛エネルギーの逆数の周期をもつ量子ビートが不規則系で見られる。一方、規則的な系では、時間積分強度において励起子分子による量子ビートは現れない。この不規則性によって誘起される量子ビートは、励起子と励起子分子の不規則性によるエネルギー広がりの相関によって説明されている [19,27]。言うまでもなく、不規則系の光学的性質は励起子や励起子分子などの素励起の局在化によって強く影響を受ける [28–32]。

色素分子のような高い分極性を持つ分子は双極子間相互作用のため分子集合体を形成する。J 会合体では光励起された状態は非局在化し、フレンケル励起子によって記述される。光吸収スペクトルは単量体に比べて先鋭化、そして赤方偏移している。吸収スペクトルの赤方偏移は分子間の電気的相互作用の負符号から生じる。吸収スペクトルの先鋭化は非局在状態の励起子の運動によって分子の空間的不規則性が平均化されることから生じる [33,34]。不規則性によるスペクトルの広がりが小さい系の場合、スペクトルの広がりは集合体の非局在長の平方根に依存することが理論的に示唆されている [35]。また、J 会合体における吸収スペクトルの温度依存性が調べられている [10,11,36–38]。低温では、シアニン系色素 (PIC) のスペクトル幅は数十 cm^{-1} であり、室温では数百 cm^{-1} である [39]。不規則性を持つ集合体の光学的に支配的な励起子状態は励起子バンド端の下に生じるので、低温では熱的に誘起される緩和は抑えられ、スペクトルは非対称となり、不規則性の特徴が強く現れる。温度が上昇すると熱的に誘起された緩和が強くなり、スペクトルは対称的に広がる。吸収スペクトルの幅は不規則性からの寄与と熱的に誘起されたものに分離され、後者は温度の冪で表されることが示唆されている [36]。

光合成系での光エネルギーの化学エネルギーへの変換過程は反応中心 (RC) で始まる。RC は光捕集複合体 (LHC) と呼ばれる色素によって囲まれており、それから RC 色素にエネルギー供給を行うことによって、RC の最適な代謝回転速度が得られている [40]。紅色細菌の場合、RC は LH1 と呼ばれる光捕集アンテナ複合体によって囲まれている [41]。LH1-RC 複合体は LH2 と呼ばれる光捕集周辺複合体によって囲まれていて、RC-LHC 全体は励起エネルギーを効率よく捕集できるように連結されている [42]。3 パルスフォトンエコーのピークシフト (3PEPS) 実験は、LHC のエネルギー移動の過程を調べるための有用な手段である [43]。ピークシフトの減衰は、LHC 間の電子的相互作用が弱い場合にはエネルギー移動 [44]、強い場合には励起子の緩和過程を反映する [12,45]。不規則性の存在は 3PEPS 実験に明らかな効果をもたらすことから、不規則性が

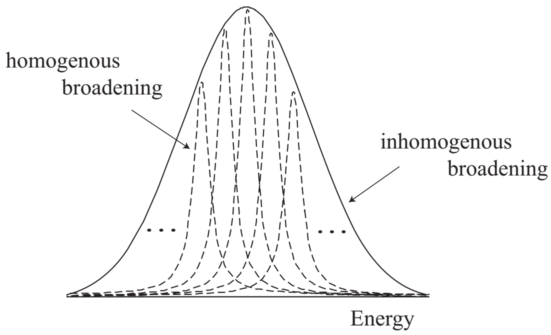

図 1.1: 均一広がりと不均一広がりの概念図

エネルギー移動または励起子の緩和過程に影響を与えていることが示されている [45, 46]。また電子的相互作用が弱い場合、3PEPS 実験から静的不規則性のエネルギー分布を評価することができる [43, 47]。3PEPS 実験から LH2 にはリング内の分子に存在するエネルギー分布と独立のリング自体のエネルギー分布の 2 種類の不規則性が存在することが報告されている [15]。不規則性が、それがない場合に比べて、エネルギー移動時間を短くすること、またエネルギー移動時間の弱い温度依存性は不規則性からの寄与であることが LH2 の B800 から B850 へのエネルギー移動で示唆されている [16]。

不規則性が光学過程に及ぼす影響として最も基本的な問題は光吸収スペクトルの広がりである。まず以下に一般的な理解としての吸収スペクトルの均一広がりと不均一広がりについて述べる。ルビーのように孤立した 2 準位原子の集まりとみなせる系において、それぞれの原子の励起エネルギーは光や格子振動との相互作用によって広がりをもつ。これは均一広がりと呼ばれ、緩和現象と関係している。均一広がりは励起状態から基底状態への緩和（エネルギー緩和）による広がりと励起エネルギーの熱的ゆらぎによる位相緩和に起因する広がりからなる。一方、それぞれの原子において励起エネルギーが多くの異なる値を持つとき、系全体として励起エネルギーは広がりを持つ。例えば、ルビーの場合には、それぞれの Cr イオンの周りにおいて結晶場の大きさが空間的に揺らぐことがその原因になる。これは不均一広がりと呼ばれ、光誘起分極の可逆的減衰をもたらす（第 2.1 節を参照）。一般に均一広がりは不均一広がりよりもはるかに狭いので、吸収スペクトルの広がりは図 1.1 のようになる。通常は均一広がりと不均一広がりは全く別の広がりと考えられているが、非常に短時間領域では両者は不可分である。文献 [48] では電子格子相互作用系において広い意味

での均一広がりと不均一広がりについて考察されている。電子格子系での重要なパラメターは格子系（一般には熱浴[1]）の相関時間 τ_c である。τ_c より十分短い時間領域では格子系による電子遷移エネルギーのシフトは時間に依存しないとみなすことができ、長い時間領域では電子遷移エネルギーのシフトはランダムな変化とみなすことができる。光励起後の τ_c より短い時間領域では電子格子系における光遷移は互いに独立な遷移の集まりのように振る舞い、広い意味で不均一広がりと同様な状況になっている。一方、τ_c より長い時間領域では電子遷移エネルギーのランダムな変化から励起状態を異なるエネルギーを持つ状態に分離することができず、スペクトルの広がりは通常の均一広がりとなる。短時間領域の振る舞いは位相緩和時間が τ_c より短い場合、長時間領域の振る舞いは位相緩和時間が τ_c より長い場合に現れる。しかしながら、下記のように不規則系[2] における励起子では熱浴に相当するものがなく、均一広がりと不均一広がりの関係に対する理解はいまだ得られていない。不規則系内を移動する励起子は静的ランダムポテンシャルを時間的に変化する環境として感じるので、静的不規則性は熱的効果による動的不規則性とある意味で類似の役割を果たし、均一広がりの性質である不可逆的緩和過程を引き起こす可能性が考えられる。ここで静的不規則性は時間に依存しない不規則性で、動的不規則性は熱的揺らぎなどの時間に依存する不規則性である。一方、不規則系での光吸収スペクトルは著しく非対称であり、それは不規則性による緩和は完全には不可逆ではなく緩和時間を用いた単純な解析は不可能であることを示唆している。

励起子は電子とホールの束縛の強さから 2 種類に大別される。図 1.2(a) のようにクーロン相互作用の働く電子とホールがそれぞれのバンド内を自由に移動していて、相対運動の軌道半径が格子定数より大きいとみなせる場合、ワニア励起子と呼ばれる。一方、図 1.2(b) のように励起エネルギーが伝播しても、励起された電子は元の同じ原子に留まっていて、相対運動の軌道半径が格子定数より小さいとみなせる場合、フレンケル励起子と呼ばれる。無機半導体ではワニア励起子、分子結晶ではフレンケル励起子がよりよい近似となる。不規則性はバンド幅の狭い分子結晶において議論されることが多い。またフレンケル励起子系はワニア励起子系に比べて解析が容易である。そこで、本論文では不規則性の本質的な役割を明らかにするために、図 1.2(c) のような 2 元混晶中でのフレンケル励起子を考える。2 元混晶において重要なパラメターはバンド幅 T に対する 2 種類の原子の励起エネルギーの差 Δ の比率 Δ/T である。Δ/T が小

[1]狭い意味では、常に熱平衡にあって、注目する系に対して作用を及ぼす外界を熱浴と呼ぶが、ここでは注目している系以外の自由度を熱浴と呼んでいる。

[2]以後、不規則系には不均一広がりを持つ 2 準位系は含まないとする。

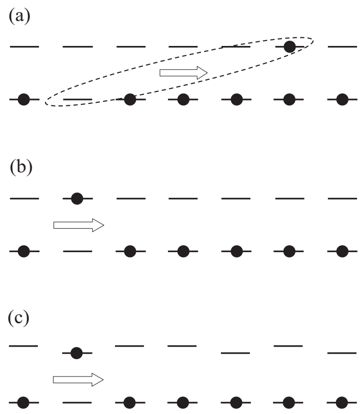

図 1.2: (a) ワニア励起子、(b) フレンケル励起子、(c) 2 元混晶中のフレンケル励起子の概念図。

さい場合、フレンケル励起子は 2 種類の原子が融合してできた周期性を持つ結晶中を移動しているように見える。光吸収スペクトルは 2 つの原子に対応するスペクトルのピークが融合した 1 つのピークを持つ。このスペクトルは融合型と呼ばれる。一方、Δ/T が大きい場合、フレンケル励起子は 2 種類の原子のうち、どちらかの原子上のみを主に移動しているように振舞う。光吸収スペクトルは 2 つの原子に対応する 2 つのピークを持つ。このスペクトルは自己主張型と呼ばれる。図 1.3 に 2 元混晶において典型的な光吸収スペクトルのタイプである融合型と自己主張型の例を示す [49]。ナフタレンの場合、図 1.3 のようにバンドの両端に光吸収スペクトルのピークを持つ [49, 50]。図 1.3(a) は自己主張型の例で比率にかかわらずナフタレン $-h_8$ と $-d_8$ に対応する吸収ピークが現れている。図 1.3(b) は融合型の例で ナフタレン $-h_8$ と $-\beta d_1$ が等しく混ぜ合わされた場合、融合した吸収ピークが現れている。

状態密度や光吸収スペクトルにおける不規則性の効果を理論的に解析するために、広い範囲の Δ/T に適用が可能なコヒーレントポテンシャル近似 (CPA) [51–54] が用いられている。図 1.4 に CPA で計算された 2 元混晶における光吸収スペクトルを示す [52]。図 1.4(a) では単一の吸収ピークが見られ、吸収スペクトルは融合型になっている。混晶は 2 つの原子が完全に融合して周期性を持つ新しい結晶になっているように見える。図 1.4(b) では 2 つの原子に対応する吸収ピークが見られ、吸収スペクトルは自己主張型になっている。また、吸収ピークの強さや鋭さは濃度に強く依存している。このように、Δ/T が大きくなるにつれて、吸収スペクトルが融合型から自己主張型へと変化することが示されているが、吸収スペクトルの広がりが均一的か不均一的かは不明である。

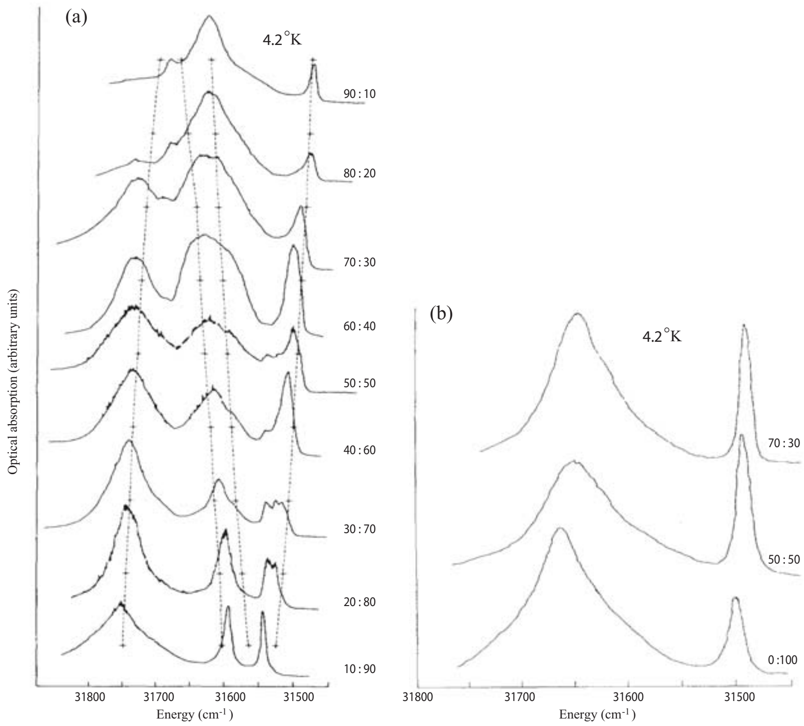

図 1.3: 2 元混晶の光吸収スペクトルの例 [49]。(a) ナフタレン $-h_8$ と $-d_8$ の混晶における光吸収スペクトル。点線は計算された吸収スペクトルのピークの位置を示す。右の比率は $h_8 : d_8$ に対応する。(b) ナフタレン $-h_8$ と $-\beta d_1$ の混晶における光吸収スペクトル。右の比率は $h_8 : \beta d_1$ に対応する。ここで、h_8、d_8、d_1 はそれぞれ 8 つの陽子、8 つの重陽子、7 つの陽子と 1 つの重陽子を含むナフタレンを表す。

本論文では、不規則系における励起子の光吸収スペクトルの均一広がりと不均一広がりの関係を調べるために、過渡的 4 光波混合 (TOFWM) の解析を行った。TOFWM は不均一広がりに埋もれた均一広がりに関する情報を観測できる強力な手段である (第 2.1 節を参照)。さらに TOFWM は均一広がりと不均一広がりが不可分につながっている非マルコフ的位相緩和において部分的可逆性についての情報を抽出することが可能である [48]。これまで TOFWM の解析的研究は Δ/T が小さい場合でのみ行われている [13]。また数値的研究は小さいシステムサイズでの制限された物質パラメターによる計算に限られている [1,2,17,55]。任意の不規則性に対する解析的な研究は、予備的な結果のみ報告されている [56]。従って、本論文では 2 元混晶中のフレンケル励起子に対する TOFWM を詳細に解析した。不規則性によって誘起される光学非線形性に注目し、解析には CPA

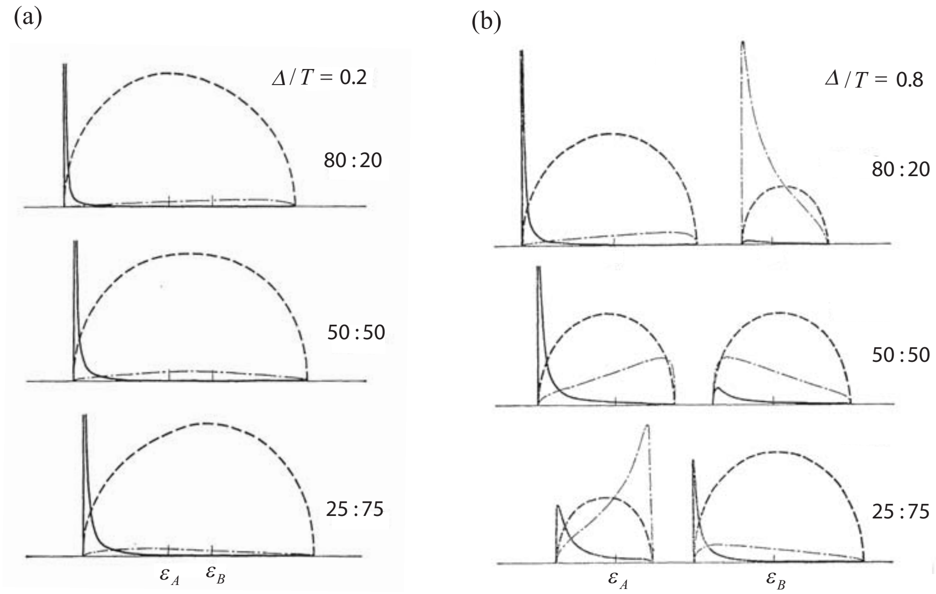

図 1.4: CPA で計算された 2 元混晶の状態密度（破線）、光吸収スペクトル（実線）、自己エネルギーの虚数部分（点鎖線）[52]。(a) $\Delta/T = 0.2$、(b) $\Delta/T = 0.8$ である。右の数は濃度比を表す。ϵ_A, ϵ_B は原子の励起エネルギーである。

を用いた。

完全結晶の場合には、2 つの非平行な波数ベクトルを持つ励起光による TOFWM の信号光強度は 2 励起子状態からのみ生ずる。これは完全結晶の励起子非線形性は励起子間相互作用、すなわち励起子の非ボゾン性によって引き起こされるからである。しかしながら、不規則系では、励起子は空間的ランダムポテンシャルによって散乱されるので、1 励起子状態は光学非線形性に寄与する。本論文では、不規則性によって誘起される光学非線形性に注目するために、完全結晶においては光学非線形性に寄与しない 1 励起子状態に着目して 2 連光パルスによる TOFWM を解析した。

第2章　様々な系での過渡的4光波混合(TOFWM)

2.1　TOFWMの概要

文献 [57] に従って、TOFWM の概要を述べる。本論文では十分時間的に離れた 2 連光パルスによる TOFWM を扱う。図 2.1 に TOFWM の概念図を示す。試料に $\boldsymbol{k}_1$ 方向から第一パルスを入射し、時間 τ_s 遅れて $\boldsymbol{k}_2$ 方向から第 2 パルスを入射する。そして $2\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1$ 方向に放射される光の時間変化を観測する。図 2.2(a) に試料をルビーのように孤立した 2 準位原子の集まりとみなせる系の場合の典型的な TOFWM の時間変化を示す。系に不均一広がりがある場合、$2\tau_s$ にフォトンエコーと呼ばれる信号光が現れる。信号光強度を時間で積分して得られる時間積分信号光強度の τ_s 依存性より均一広がりに関する情報が得られる。すなわち、図 2.2(b) のように時間積分信号光強度の減衰から位相緩和時間 T_2 及びその逆数である吸収スペクトルの均一広がりが得られる。位相緩和とは基底状態と励起状態との量子力学的な重ね合わせの状態が位相のランダムな変化により失われる緩和現象のことである。またフォトンエコーの幅の逆数から不均一広がりが得られる。

フォトンエコーについて説明するために不均一広がりのみ持つ孤立した 2 準

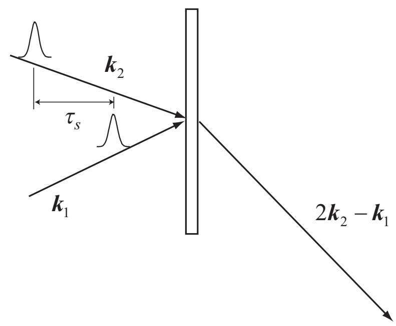

図 2.1: TOFWM の概念図 [58]

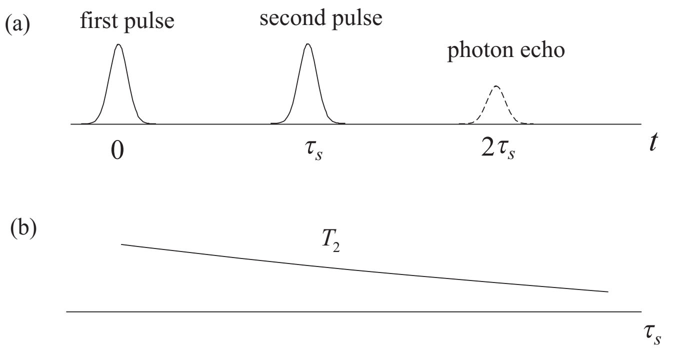

図 2.2: (a)TOFWM の時間変化。(b) 時間積分信号光強度の τ_s 依存性。

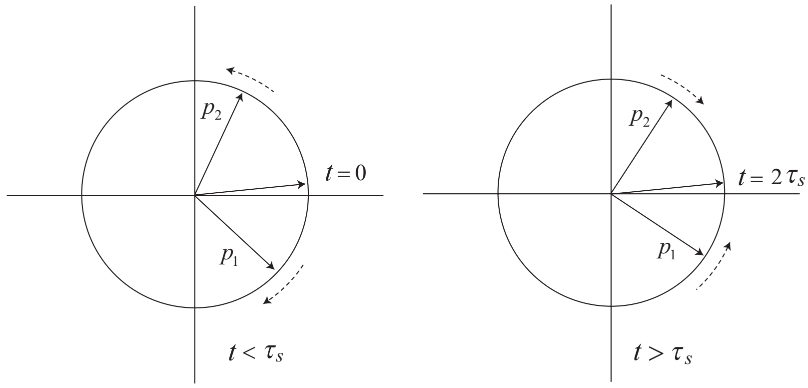

図 2.3: 双極子モーメントの運動を表す概念図。p_1, p_2 は双極子モーメントの複素表示である。

位原子の集まりを考える。図 2.3 は複素平面上を移動する光励起された双極子モーメントを示している。第一パルスによってそれぞれの原子上に生成された双極子モーメントは励起エネルギーに対応した速さで左図の p_1、p_2 のように複素平面上を移動し、それぞれの双極子モーメントの位相はずれていく。第 2 パルスは時間反転作用を持ち、双極子モーメントは右図のように τ_s 以後は以前と同じ速さで逆方向に移動する。従って $2\tau_s$ において再びそれぞれの双極子の位相が揃い、フォトンエコーが現れる。この原理は核磁気共鳴実験におけるスピンエコーと同様である。均一広がりがある場合、それぞれ双極子モーメントの大きさが時間とともに小さくなり、第 2 パルスを作用させても双極子モーメントの大きさを回復させることはできない。従って、吸収スペクトルや自己誘導減衰では埋もれて見えない均一広がりに関する情報をフォトンエコーにより取り出すことができる。

2.2　不均一性を持つ 2 準位系での TOFWM

混晶中の励起子系での非線形光学効果の解析に先立ち、文献 [57] に従って、孤立した 2 準位原子の集まりにおける 2 連光パルスによる TOFWM について述べる。2 準位系のハミルトニアン及び物質輻射相互作用を

$$H = \epsilon \left|e\right\rangle\!\left\langle e\right|, \tag{2.1}$$

$$V_{mr}(t) = -\sum_i e^{i(\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}-\Omega_i t)} E_i(t)\mu^* \left|e\right\rangle\!\left\langle g\right| + h.a. \tag{2.2}$$

とする。ここで $|g\rangle$ と $|e\rangle$ は系の基底状態と励起状態で、基底状態のエネルギーを 0 とした。ϵ は励起エネルギーで、それぞれの原子に応じてさまざまな値をとる。μ は遷移双極子モーメントであり、それぞれの原子に依存しないと仮定している。$E_i(t)$ は i 番目の励起パルスの複素振幅、$\boldsymbol{k}_i$ は励起パルスの波数、Ω_i は励起パルスの平均光子エネルギーである。τ_s 時間離れた 2 つの短パルスによって生成された $2\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1$ 方向の分極に注目すると、$\hbar=1$ として（これ以後も同様)、

$$\begin{aligned} P^{(3)}(t) = -i\left|\mu\right|^4 &\int_{-\infty}^{\infty} dt_2 dt_2' dt_1 E(t_2-\tau_s)E(t_2'-\tau_s)E(t_1)^* \\ &\times e^{-i\Omega_2(t_2+t_2')+i\Omega_1 t_1}\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon\,\mathcal{D}(\epsilon)e^{i(\epsilon+i\gamma)(t_2-t_1)}e^{-i(\epsilon-i\gamma)(t-t_2')} \end{aligned} \tag{2.3}$$

となる。ここで γ は緩和定数、$\mathcal{D}(\epsilon)$ は励起エネルギーの分布である。式 (2.3) は解析接続を用いて

$$\begin{aligned} P^{(3)}(t) = -i\left|\mu\right|^4 &\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon\,\mathcal{D}(\epsilon)\tilde{E}\left(\epsilon+i\gamma-\Omega_2\right)\tilde{E}\left(\epsilon-i\gamma-\Omega_2\right) \\ &\times \tilde{E}\left(\epsilon+i\gamma-\Omega_1\right)^* e^{-i\epsilon(t-2\tau_s)}e^{-\gamma t}e^{-2i\Omega_2\tau_s} \end{aligned} \tag{2.4}$$

となる。ここで $\tilde{E}$ は励起パルスのスペクトル関数

$$\tilde{E}\left(\epsilon\right) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, E(t)e^{i\epsilon t} \tag{2.5}$$

である。次に、光パルスの波形をガウス形、不均一広がりをガウス分布とし、$\tilde{E}$ 及び $\mathcal{D}$ を

$$\tilde{E}\left(\epsilon\right) = \pi^{-1/4}\delta^{-1/2}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon}{\delta}\right)^2\right], \tag{2.6}$$

$$\mathcal{D}\left(\epsilon\right) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon-\bar{\epsilon}}{\sigma}\right)^2\right] \tag{2.7}$$

とする。ここで $\bar{\epsilon}$ は励起エネルギーの平均である。これらを式 (2.4) に代入すると

$$\begin{aligned} P^{(3)}(t) = &-i\left|\mu\right|^4 \pi^{-3/4}\delta^{-3/2}e^{-2i\Omega_2\tau_s}e^{-i\bar{\epsilon}(t-2\tau_s)}e^{-\gamma t} \\ &\times\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon\,\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon}{\sigma}\right)^2-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon-\Omega_2^-}{\delta}\right)^2\right. \\ &\left.-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon-\Omega_2^+}{\delta}\right)^2-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon-\Omega_1^-}{\delta}\right)^2-i\epsilon(t-2\tau_s)\right] \end{aligned} \tag{2.8}$$

となる。ここで $\Omega_i^\pm = \Omega_i - \bar{\epsilon} \pm i\gamma$ である。指数関数の冪を展開すると

$$\begin{aligned} P^{(3)}(t) = &-i\left|\mu\right|^4 \pi^{-3/4}\delta^{-3/2}e^{-2i\Omega_2\tau_s}e^{-i\bar{\epsilon}(t-2\tau_s)}e^{-\gamma t} \\ &\times\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon\,\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sigma^2}+\frac{3}{\delta^2}\right)\epsilon^2\right. \\ &-\left(i(t-2\tau_s)-\frac{1}{\delta^2}\left(\Omega_2^-+\Omega_2^+\right)-\frac{1}{\delta^2}\Omega_1^-\right)\epsilon \\ &\left.-\frac{1}{2}\left(\frac{\Omega_2^-}{\delta}\right)^2-\frac{1}{2}\left(\frac{\Omega_2^+}{\delta}\right)^2-\frac{1}{2}\left(\frac{\Omega_1^-}{\delta}\right)^2\right] \end{aligned} \tag{2.9}$$

となり、公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\,e^{-ax^2+bx} = (\pi/a)^{1/2}\,e^{b^2/4a}, \quad a>0 \tag{2.10}$$

を用いると、信号光強度は

$$I^{(3)}(t) = \left|P^{(3)}(t)\right|^2 \propto \exp\left[-\frac{\left(t-2\tau_s+\gamma\delta^{-2}\right)^2}{3\delta^{-2}+\sigma^{-2}}-2\gamma t\right] \tag{2.11}$$

となる。これから減衰定数 γ が励起パルス幅 δ 及び不均一広がり σ に比べて十分小さい場合、フォトンエコーが $t=2\tau_s$ に現れることがわかる。フォトンエコーが現れるとき、その幅は δ と σ のうち、より小さい方に依存する。また、式 (2.11) に励起パルスの平均光子エネルギー Ω は現れず、Ω を変化させても信号光強度の波形は変わらない。後述するように不規則系の場合、この単純な不均一性を持つ 2 準位系の場合と異なる振る舞いをする。

2.3　局在電子格子系での TOFWM

前節では、単純な 2 準位系を扱ったが、2 準位系が熱浴と相互作用する場合には均一広がりとして寿命幅 γ だけでなく純位相緩和が存在する。更に熱浴の相

関時間の有限性が無視できない場合には、均一広がりと不均一広がりは互いに関係を持つようになる。文献 [48] に従って、熱浴の例として格子系を考え、その TOFWM について述べる。局在電子格子系のハミルトニアンは

$$
\begin{aligned}
H_0 &= H_g \left|g\right\rangle\left\langle g\right| + H_e \left|e\right\rangle\left\langle e\right| \\
&= H_l \left|g\right\rangle\left\langle g\right| + (\epsilon + H_l + V) \left|e\right\rangle\left\langle e\right|
\end{aligned}
\tag{2.12}
$$

と表される。ここで $|g\rangle$ 及び $|e\rangle$ は電子の基底状態と励起状態、 ϵ は電子遷移エネルギー、H_l は格子系のハミルトニアン、V は電子格子相互作用である。V の非対角要素 $\langle g|V|e\rangle$ は電子遷移エネルギー ϵ がフォノンのエネルギーより十分大きいとして無視されている。また、$\langle g|V|g\rangle$ はすでに H_l に含まれているとする。物質輻射相互作用は前節と同様に

$$
H_1 = -\sum_i e^{i(\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}-\Omega_i t)} E_i(t)\mu^* \left|e\right\rangle\left\langle g\right| + h.a. \tag{2.13}
$$

と表される。前節と同様に分極を求めると

$$
\begin{aligned}
P^{(3)}(t) = &-i\left|\mu\right|^4 e^{i(2\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1)\cdot\boldsymbol{r}} \int_{t_0}^{t} dt_2' \int_{t_0}^{t} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \\
&\times E(t_2'-\tau_s)E(t_2-\tau_s)E(t_1)^* e^{-i\Omega_2(t_2+t_2')+i\Omega_1 t_1} \\
&\times \mathrm{Tr}\left[\rho_l e^{iH_g(t_1-t_0)} e^{iH_e(t_2-t_1)} e^{iH_g(t-t_2)} e^{-iH_e(t-t_2')} e^{-iH_g(t_2'-t_0)}\right]
\end{aligned}
\tag{2.14}
$$

となる。ここで ρ_l は格子系の密度行列であり、トレースは格子系についてなされる。短パルス極限の場合を考えると、

$$
\begin{aligned}
P^{(3)}(t) &= -i\mu\theta^*\theta^2 e^{i(2\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1)\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{Tr}\left[\rho_l e^{iH_e\tau_s} e^{iH_g(t-\tau_s)} e^{-iH_e(t-\tau_s)} e^{-iH_g\tau_s}\right] \\
&= -i\mu\theta^*\theta^2 e^{i(2\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1)\cdot\boldsymbol{r}} e^{-i\epsilon(t-2\tau_s)} \left\langle U\left(-\tau_s\right) U\left(t-\tau_s\right)\right\rangle
\end{aligned}
\tag{2.15}
$$

となる。ここで $\theta = \mu^* \int_{-\infty}^{\infty} dt\, E(t)$、$\langle\cdots\rangle = \mathrm{Tr}[\rho_l\cdots]$ は格子系の密度行列での平均、また

$$
U\left(t\right) = e^{iH_l t} e^{-i(H_l+V)t} \tag{2.16}
$$

は光励起後の格子系の時間発展を表す演算子である。式 (2.15) の $U(-\tau_s)$ の負符号は第 2 パルス以後の時間反転を受けた状態からみれば第 2 パルス以前の時間が逆向きに見えることを意味する。式 (2.15) をキュムラント展開の 2 次の項まで考慮し、$\langle V(t_2)V(t_1)\rangle$ の時間並進対称性を用いると

$$
\begin{aligned}
\ln\left[\left\langle U\left(-\tau_s\right) U\left(t-\tau_s\right)\right\rangle\right] = &-\int_0^{\tau_s} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1\ \langle V(t_2)V(t_1)\rangle \\
-\int_0^{t-\tau_s} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1\ \langle V(t_2)V(t_1)\rangle &+ \int_0^{\tau_s} dt_2 \int_0^{t-\tau_s} dt_1\ \langle V(t_2)V(t_1)\rangle \\
&= S(t) - 2S(t-\tau_s) - 2S(\tau_s)
\end{aligned}
\tag{2.17}
$$

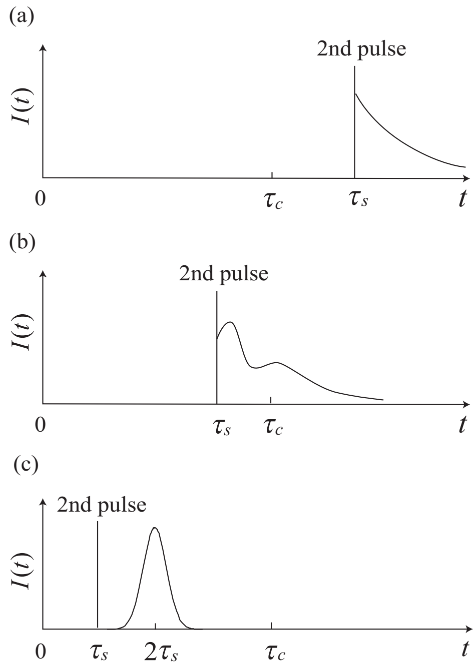

図 2.4: (a) 長時間領域、(b) 中間領域、(c) 短時間領域での TOFWM 強度の概念図。

となる。ここで

$$S(t) = \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \, \langle V(t_2)V(t_1)\rangle \tag{2.18}$$

である。従って、S の実数部を S_r として、信号光強度は

$$\begin{aligned} I^{(3)}(t) &= \left|P^{(3)}(t)\right|^2 \\ &= \left|\mu\theta^3\right|^2 \exp\left[-2\left(2S_r(t-\tau_s) + 2S_r(\tau_s) - S_r(t)\right)\right] \end{aligned} \tag{2.19}$$

となる。これから信号光強度の振る舞いを決めるのは電子格子相互作用の時間相関関数であることがわかるが、この量を特徴づける要素に電子格子相互作用の強度

$$D = \langle V(0)V(0)\rangle^{1/2} \tag{2.20}$$

そして相関時間

$$\tau_c = D^{-2}\,\mathrm{Re}\int_0^\infty dt \, \langle V(t)V(0)\rangle \tag{2.21}$$

がある。実際に、式 (2.21) が相関時間の目安になることは相関関数として $D^2\exp[-t/\tau_c]$ を考えることによって確かめられる。

次に信号光強度の振る舞いを見る。長時間領域、すなわち観測時間が相関時間 τ_c より十分大きい場合、$S_r(t)$ の積分領域の上限は $t \to \infty$ とすることができるので、

$$
\begin{aligned}
S_r(t) &= \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \ \mathrm{Re} \langle V(t_2)V(t_1) \rangle \\
&= \int_0^t d\tau \int_{\tau_s}^t dt_1 \ \mathrm{Re} \langle V(\tau)V(0) \rangle \\
&= \int_0^t d\tau \ \mathrm{Re} \langle V(\tau)V(0) \rangle (t - \tau_s) \\
&\approx t \int_0^\infty d\tau \ \mathrm{Re} \langle V(\tau)V(0) \rangle = \frac{1}{2}\mathcal{J}(0)t = \frac{t}{T_2}
\end{aligned}
\tag{2.22}
$$

と近似できる。ここで

$$
\mathcal{J}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \langle V(t)V(0) \rangle \, e^{i\omega t} \tag{2.23}
$$

は相互作用のスペクトル密度関数で、$T_2 = 2\mathcal{J}(0)^{-1} = (D^2\tau_c)^{-1}$ は純位相緩和時間である。寿命も含めた分極の減衰時間 $[\mathcal{J}(0)/2 + \gamma/2]^{-1}$ を位相緩和時間と呼ぶ。従って、信号光強度は

$$
I^{(3)}(t) \approx e^{-\mathcal{J}(0)t} \approx e^{-(2/T_2)t} \tag{2.24}
$$

となり、T_2 で指数関数的に減衰する。十分に結合が弱い場合、τ_c 程度の時間で信号光強度はほとんど変化しないので、緩和は式 (2.24) のようにマルコフ的になる。短時間領域、すなわち観測時間が相関時間 τ_c より十分小さい場合、格子系の電子系への影響はほとんど静的であり、$\langle V(t)V(0) \rangle \approx D^2$ と近似される。$S_r(t)$ は

$$
S_r(t) = \frac{1}{2}D^2t^2 \tag{2.25}
$$

となり、これを式 (2.19) に代入すると

$$
I^{(3)}(t) \approx \exp\left[-D^2(t - 2\tau_s)^2\right] \tag{2.26}
$$

となる。従って、電子格子相互作用が強く、結合強度の逆数 D^{-1} が τ_s より十分小さい場合、フォトンエコーが現れる。このエコーは短時間領域での格子系の記憶効果によって引き起こされる。これらの観測する時間領域での振る舞いの違いは図 2.4 のように表される。中間領域では図 2.4(b) のように長時間領域では指数関数的減衰が見られるが、短時間領域では誘起双極子の減衰は振動的になる。

2.4　2 励起子状態を伴う過程からのフォトンエコー

前節では独立な 2 準位系の集まりを考えたが、本節では 2 準位系の間でのエネルギー伝播があるフレンケル励起子系について述べる。第 5 章では 1 励起子状態に注目しているが、この節では 1 励起子状態と 2 励起子状態の相関によって現れるフォトンエコーについて文献 [13] に従って述べる。2 準位分子の集合体のハミルトニアン及び物質輻射相互作用を

$$H = \sum_n E_n S_n^+ S_n^- + \sum_{n,m} W_{nm} S_n^+ S_m^-,$$
$$V_{mr}(t) = -\sum_j \sum_n e^{i(\boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}_n - \Omega_j t)} E_j(t) \mu^* S_n^+ + h.a. \tag{2.27}$$

とする。ここで E_n はサイト n の励起エネルギー、W_{nm} は伝送積分、S_n^+ 及び S_n^- はサイト n の励起、脱励起演算子で、交換関係

$$\left[S_n^-, S_m^+\right] = \left(1 - 2S_n^+ S_n^-\right) \delta_{nm}, \tag{2.28}$$
$$\left[S_n^-, S_m^-\right] = 0 \tag{2.29}$$

を満たす。物質輻射相互作用は前節と同様である。また W_{nm} は不規則性を持たず（対角的不規則性）、E_n はガウス分布

$$\langle \delta E_n \delta E_m \rangle = \sigma^2 \delta_{nm},$$
$$\delta E_n = E_n - \bar{\varepsilon} \tag{2.30}$$

に従うと仮定する。ここで $\langle \cdots \rangle$ は不規則性についての平均、$\bar{\varepsilon}$ は平均励起エネルギーである。さらにバンド幅を T として $\sigma/T \ll 1$ とする。フレンケル励起子の生成消滅演算子は交換関係

$$[c_{\boldsymbol{k}}, c_{\boldsymbol{k}'}^\dagger] = \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} - 2N^{-1} \sum_{\boldsymbol{k}"} c_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{k}"}^\dagger c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}"} \tag{2.31}$$

を満たし、純粋なボゾンではない。ここで N は系のサイト数、$c_{\boldsymbol{k}}$ はフレンケル励起子の消滅演算子

$$c_{\boldsymbol{k}} = N^{-1/2} \sum_n e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_n} S_n^- \tag{2.32}$$

である。式 (2.31) の右辺の第 2 項は同一サイトに 2 つ以上のフレンケル励起子が存在できないという拘束条件から現れる。そこで計算を進めるために同一サ

イト上の斥力を含む有効ハミルトニアン

$$\begin{aligned} H' &= \sum_n E_n b_n^\dagger b_n + \sum_{n,m} W_{nm} b_n^\dagger b_m + g \sum_n b_n^\dagger b_n^\dagger b_n b_n, \\ V_{mr}(t) &= -\sum_j \sum_n e^{i(\boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}_n - \Omega_j t)} E_j(t) \mu^* b_n^\dagger + h.a. \end{aligned} \tag{2.33}$$

を考える。ここで $b_n^\dagger$ 及び b_n は純粋なボゾン生成消滅演算子であり、ボウズ粒子の交換関係

$$\left[b_n, b_m^\dagger\right] = \delta_{nm}, \quad [b_n, b_m] = 0 \tag{2.34}$$

に従う。また g は同一サイト上の斥力の強さを示し、無限大の極限をとるものとする。従って同一サイトを 2 つ以上の粒子が占有する状態は無限大のエネルギーを持つため物理量を計算したとき除外される。この場合でも式 (2.27) と式 (2.33) は等価ではないが、文献 [13] では式 (2.33)、式 (2.34) を用いて議論を行っている。

次に第一パルスを時間 $-\tau_s$ に $\boldsymbol{k}_1$ 方向、第 2、第 3 パルスを時間 0 に $\boldsymbol{k}_2$、$\boldsymbol{k}_3$ 方向に入射した場合の TOFWM を考える。図 2.5 は $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_3 + \boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1$ 方向に光を放射し、フォトンエコーに寄与する 3 次の非線形光学過程を示している。図 2.5(b) に対応する分極は、

$$\begin{aligned} & P_{\boldsymbol{k}}^{(3b)}(t) = -iN^2 |\mu|^4 \int_{t_0}^{t} dt_3 \int_{t_0}^{t_3} dt_2 \int_{t_0}^{t} dt_1\, E(t_3)\, E(t_2)\, E(t_1 + \tau_s)^* \\ & \times e^{-i\Omega_3 t_3 - i\Omega_2 t_2 + i\Omega_1 t_1} \left\langle \langle 0|\, b_{\boldsymbol{k}_1} e^{iH(t-t_1)} b_{\boldsymbol{k}} e^{-iH(t-t_3)} b_{\boldsymbol{k}_3}^\dagger e^{-iH(t_3-t_2)} b_{\boldsymbol{k}_2}^\dagger |0\rangle \right\rangle + (2 \leftrightarrow 3) \\ & = -iN^2 |\mu|^4 \int_{t_0}^{t} dt_3 \int_{t_0}^{t_3} dt_2 \int_{t_0}^{t} dt_1\, E(t_3)\, E(t_2)\, E(t_1 + \tau_s)^* \\ & \times e^{-i\Omega_3 t_3 - i\Omega_2 t_2 + i\Omega_1 t_1} \left\langle \langle 0|\, b_{\boldsymbol{k}_1}(t_1) b_{\boldsymbol{k}}(t) b_{\boldsymbol{k}_3}^\dagger(t_3) b_{\boldsymbol{k}_2}^\dagger(t_2) |0\rangle \right\rangle + (2 \leftrightarrow 3) \end{aligned} \tag{2.35}$$

と表される。ここで $b_{\boldsymbol{k}}(t)$ は消滅演算子 $b_{\boldsymbol{k}} = N^{-1/2} \sum_n b_n \exp[-i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_n]$ のハイゼンベルグ表示である。また添え字はそれぞれの励起パルスに対応し、$(2 \leftrightarrow 3)$ は第 1 項の添え字を交換した項を表す。式 (2.35) に含まれる 2 体相互作用によって連結されていないダイアグラムは図 2.5(a) のダイアグラムと打ち消しあうので、図 2.5 に対応する分極は、T_+ を時間順序演算子として

$$\begin{aligned} P_{\boldsymbol{k}}^{(3)}(t) = -iN^2 |\mu|^4 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \int_{t_0}^{t} dt_3\, E(t_1 + \tau_s)^*\, E(t_2)\, E(t_3) \\ \times e^{-i\Omega_2 t_2 - i\Omega_3 t_3 + i\Omega_1 t_1} \left\langle \langle 0|\, b_{\boldsymbol{k}_1}(t_1) T_+ \left[b_{\boldsymbol{k}}(t) b_{\boldsymbol{k}_2}^\dagger(t_2) b_{\boldsymbol{k}_3}^\dagger(t_3) \right] |0\rangle_c \right\rangle \end{aligned} \tag{2.36}$$

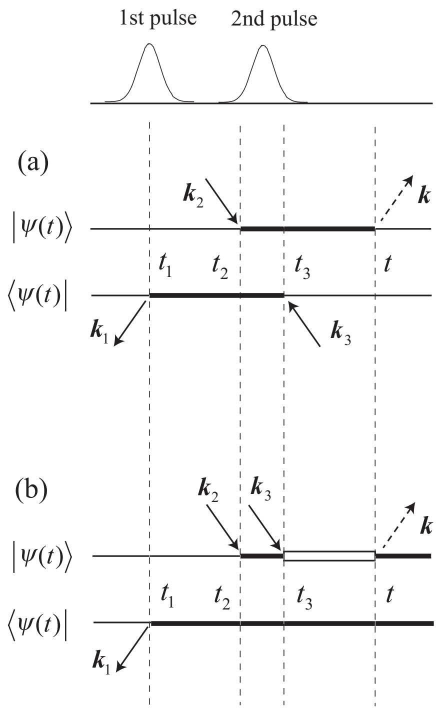

図 2.5: フォトンエコーに寄与する 3 次の非線形光学過程。ここで $\boldsymbol{k}_2$ と $\boldsymbol{k}_3$ を交換したダイアグラムは省略されている。ダイアグラムは系の波動関数 $|\psi(t)\rangle$ とこれに共役な $\langle\psi(t)|$ の時間発展を表す。細線、太線、2 重線はそれぞれ励起子の真空状態、1 励起子状態、2 励起子状態を示す。ダイアグラム (a) は 1 励起子過程を表し、ダイアグラム (b) は 2 励起子過程を表している。

と書かれる。ここで c は 2 体相互作用で連結されているダイアグラムのみ考慮することを表している。3 次の光学応答関数を

$$\begin{aligned}\chi\left(-\omega_s;\omega_1,-\omega_2,\omega_3\right) &= N^2\,|\mu|^4\int_{-\infty}^{t} dt_1dt_2dt_3\,e^{-i\omega_1(t_2-t)}\\ &\times e^{-i\omega_3(t_3-t)}e^{i\omega_2(t_1-t)}\,\langle 0|\,b_{\boldsymbol{k}_1}(t_1)T_+\left[b_{\boldsymbol{k}}(t)b^\dagger_{\boldsymbol{k}_2}(t_2)b^\dagger_{\boldsymbol{k}_3}(t_3)\right]|0\rangle_c\end{aligned}\tag{2.37}$$

と定義すると、式 (2.36) は

$$\begin{aligned}P^{(3)}_{\boldsymbol{k}}(t) &= -i(2\pi)^{-3}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1d\omega_2d\omega_3\,\left\langle\chi\left(-\omega_s;\omega_1,-\omega_2,\omega_3\right)\right\rangle\\ &\times\tilde{E}(\omega_1-\mathit{\Omega}_2)\tilde{E}(\omega_3-\mathit{\Omega}_3)\tilde{E}(\omega_2-\mathit{\Omega}_1)^*e^{-i(\omega_1+\omega_3-\omega_2)t}e^{i\omega_2\tau_s}\end{aligned}\tag{2.38}$$

と表される。ここで $\omega_s=\omega_1+\omega_3-\omega_2$ である。3 次の光学応答関数 $\chi^{(3)}$ は 2 体

相互作用の項が時間順序積からのみ現れることを考慮して

$$\chi\left(-\omega_s;\omega_1,-\omega_2,\omega_3\right) = |\mu|^4 \sum_{\substack{l_1 l_2 l_3 l_4 \\ nm}} G_{l_4 n}(\omega_s) G_{n l_2}(\omega_2)^* \times G_{m l_3}(\omega_3) G_{m l_1}(\omega_1) \bar{\mathit{\Gamma}}_{nm}(\omega_1+\omega_3) \tag{2.39}$$

と書くことができる。$G_{nm}(\omega)$ は 1 粒子グリーン関数 (single particle Green's function) である。$\bar{\mathit{\Gamma}}_{nm}$ は 2 励起子散乱行列

$$\bar{\mathit{\Gamma}}_{nm}(\omega) = \lim_{g\to\infty}\left[\frac{4g}{1-2g\mathcal{F}(\omega)}\right]_{nm} = -2\left[\mathcal{F}(\omega)^{-1}\right]_{nm}, \tag{2.40}$$

$$\mathcal{F} = (2\pi i)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' G_{mn}(\omega') G_{mn}(\omega-\omega') \tag{2.41}$$

で、図 2.6(a) のダイアグラムを解析接続して得られる。図 2.6(a) は矢印の方向に進んで 1 回りするループダイアグラムは 0 になることを考慮して得られる。また、波数は十分小さいとして $\boldsymbol{k}=0$ と置き換えられている。式 (2.39) を δE の冪で展開し不規則性について平均をとると図 2.6(b) のようなダイアグラムで表される。ダイアグラムのループは $\bar{\mathit{\Gamma}}$ の $\delta\mathcal{F}$（不規則性による $\mathcal{F}$ の揺らぎ）での展開から現れ、その数は $\delta\mathcal{F}$ の冪に対応している。$\delta\mathcal{F}$ の展開は δE の第一の冪からはじまるので、少なくとも 1 本のループに連結された破線が存在する。図 2.6(c) のように破線によってダイアグラムの他の部分に連結されていないすべてのループを $\bar{\mathit{\Gamma}}$ に繰り込むことが可能であり、それは $-2\langle\mathcal{F}(\omega)\rangle^{-1}$ となる。以下では、上記のように繰り込まれた $\bar{\mathit{\Gamma}}$ を新たに 2 重線のダイアグラムとし、破線によってダイアグラムの他の部分と連結していないループを除外する。次に、3 次の光学応答関数 $\langle\chi^{(3)}\rangle$ の ω_1 と ω_3 が非共鳴であると仮定して、

$$\begin{aligned} \omega_1 &\approx \omega_2 + \omega', \\ \omega_3 &\approx \omega_2 - \omega', \\ |\omega'| &> T \end{aligned} \tag{2.42}$$

と制限する。従って、$\langle\chi^{(3)}\rangle$ の $G(\omega_1)$ と $G(\omega_3)$ を不規則性による平均から分解することができ、注目すべき因子は図 2.6(b) から $G(\omega_2)^*$、$G(\omega_s)$ 及び内線に対応する SPGF の平均化された積である。内線に対応する SPGF は内部変数 ω' について積分され共鳴要素が除去されるので、それらを平均から分離することができる。従って、光学応答関数は

$$\langle\chi\left(-\omega_s;\omega_1,-\omega_2,\omega_3\right)\rangle = -2\,|\mu|^4 \sum_{\substack{l_1 l_2 l_3 l_4 \\ nm}} \langle G_{l_4 n}(\omega_s) G_{n l_2}(\omega_2)^*\rangle \times \langle G_{m l_3}(\omega_3)\rangle \langle G_{m l_1}(\omega_1)\rangle \left[\langle\mathcal{F}(2\omega_2)\rangle^{-1}\right]_{nm} \tag{2.43}$$

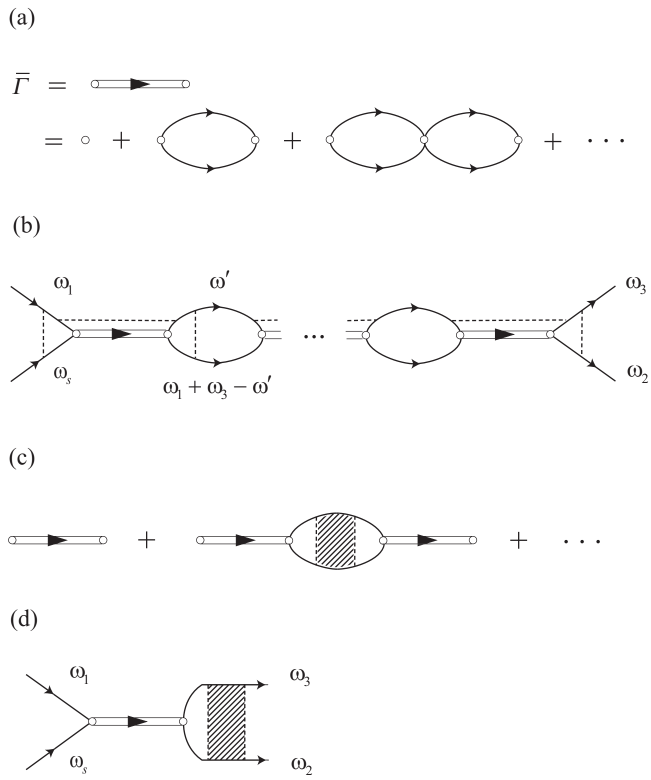

図 2.6: (a) 2 励起子散乱行列 $\bar{\Gamma}$ に対応するダイアグラム。実線は 1 粒子グリーン関数、円は同一サイト上の斥力の強さ g を表す。(b) $\langle\chi^{(3)}\rangle$ に寄与するダイアグラム。破線は不規則性による相関 σ^2 を表す。(c) 繰り込まれた 2 励起子散乱行列に寄与するダイアグラム。 (d) フォトンエコーに寄与するダイアグラム。

と与えられ、ダイアグラムは図 2.6(d) となる。不規則性についての平均がなされた後、並進対称性が回復されるので、式 (2.43) は

$$\begin{aligned}\langle\chi\left(-\omega_s;\omega_1,-\omega_2,\omega_3\right)\rangle = -2\left|\mu\right|^4 \sum_{\substack{l_1l_2l_3l_4\\nm}} \langle G_{l_4n}(\omega_s)G_{nl_2}(\omega_2)^*\rangle \\ \times \langle G_{l_30}(\omega_3)\rangle \langle G_{l_10}(\omega_1)\rangle \left[\langle\mathcal{F}(2\omega_2)\rangle^{-1}\right]_{m0} \qquad (2.44)\end{aligned}$$

となる。次に式 (2.44) の右辺を評価する。時間反転対称性とワード恒等式を用いて、

$$\begin{aligned}\sum_{l_2l_4n}\langle G_{l_4n}(\omega_s)G_{nl_2}(\omega_2)^*\rangle &= \sum_{l_2l_4}\frac{\bar{G}_{l_4l_2}(\omega_2)^* - \bar{G}_{l_4l_2}(\omega_s)}{\omega_s-\omega_2+i\gamma} \\ &= \frac{2iN\,\mathrm{Im}\left[\bar{G}_{\boldsymbol{q}=0}(\omega_2)^*\right]}{\omega_1+\omega_3-2\omega_2+i\gamma} \qquad (2.45)\end{aligned}$$

となる。ここで γ は励起子の減衰定数、$\bar{G}_{nm}(\omega) = \langle G_{nm}(\omega)\rangle$ は平均 1 粒子グリーン関数 (averaged single particle Green's function)、$\bar{G}_{\boldsymbol{q}}$ はそのフーリエ変換である。また、

$$\sum_m \left[\langle \mathcal{F}(2\omega_2)\rangle^{-1}\right]_{m0} = \left[\sum_m \langle \mathcal{F}_{m0}(2\omega_2)\rangle\right]^{-1} \tag{2.46}$$

である。また、式 (2.45) と同様に

$$\sum_m \langle G_{m0}(\omega')G_{m0}(2\omega_2-\omega')\rangle = \frac{F(\omega')-F(2\omega_2-\omega')}{2(\omega_2-\omega')} \tag{2.47}$$

である。ここで $F(\omega) = \bar{G}_{nn}(\omega)$ である。従って、Δ/T が十分小さいとして、ASPGF を

$$\bar{G}_{\boldsymbol{q}}(\omega) = (\omega + i\gamma' - \varepsilon_{\boldsymbol{q}})^{-1} \tag{2.48}$$

とみなせるとき、

$$\begin{aligned}
&(2\pi i)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \sum_m \langle G_{m0}(\omega')G_{m0}(2\omega_2-\omega')\rangle \\
&= \sum_{\boldsymbol{q}} (2\pi i N)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\omega'+i\gamma'-\varepsilon_{\boldsymbol{q}}}\frac{1}{2\omega_2-\omega'+i\gamma'-\varepsilon_{\boldsymbol{q}}} \\
&= -\frac{1}{2N}\sum_{\boldsymbol{q}}\frac{1}{\omega_2+i\gamma'-\varepsilon_{\boldsymbol{q}}} = -\frac{1}{2N}\sum_{\boldsymbol{q}}\bar{G}_{\boldsymbol{q}}(\omega_2) = -\frac{1}{2}F(\omega_2)
\end{aligned} \tag{2.49}$$

となる。ここで γ' 及び $\varepsilon_{\boldsymbol{q}}$ は、ある実数である。式 (2.44)、(2.45)、(2.46) そして (2.49) から

$$\langle \chi\left(-\omega_s;\omega_1,-\omega_2,\omega_3\right)\rangle = \kappa(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\frac{1}{\omega_1+\omega_3-2\omega_2+i\gamma} \tag{2.50}$$

と表される。ここで

$$\begin{aligned}
\kappa(\omega_1,\omega_2,\omega_3) = 8iN\,|\mu|^4\,\mathrm{Im}\left[\bar{G}_{\boldsymbol{q}=0}(\omega_2)^*\right] \\
\times\,\bar{G}_{\boldsymbol{q}=0}(\omega_3)\bar{G}_{\boldsymbol{q}=0}(\omega_1)F(\omega_2)^{-1}
\end{aligned} \tag{2.51}$$

である。これから $\omega_1+\omega_3 = 2\omega_2$ に共鳴が存在し、それは 1 励起子状態と 2 励起子状態の相関によって引き起こされるがわかる。式 (2.38) に式 (2.50) を代入すると

$$\begin{aligned}
P^{(3)}(t) = -i\kappa(\omega_1,\omega_2,\omega_3)e^{-\gamma t} \\
\times\int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, E(\tau)E(\tau)E(2\tau+\tau_s-t)e^{-i\Omega_2\tau}e^{-i\Omega_3\tau}e^{i(2\tau+\tau_s-t)\Omega_1}
\end{aligned} \tag{2.52}$$

となる。これから $t=\tau_s$ にフォトンエコーが現れ、時間積分強度は減衰定数 γ で減衰することがわかる。

次にエネルギー準位に注目して非線形光学応答 $\langle\chi^{(3)}\rangle$ を考える。モデルは基底状態 $|g\rangle$、2 つの 1 励起子状態 $|e\rangle$ 及び $|e'\rangle$、2 励起子状態 $|f\rangle$ からなり、2 つの 1 励起子状態のエネルギー準位はそれぞれ $\omega_{e'g}$ と ω_{eg}、2 励起子状態のエネルギー準位は $2\omega_{eg}$ とし、ω_{eg} はエネルギー分布 $\mathcal{D}(\omega_{eg})$ をもち、分極演算子は基底状態と 1 励起子状態間の行列要素、1 励起子状態と 2 励起子状態間の行列要素のみ値をもつとする。光学応答関数は上記と同様に考えて

$$\begin{aligned}
\langle\chi\left(-\omega_s;\omega_1,-\omega_2,\omega_3\right)\rangle &= \mu_{ge}\mu_{ef}\mu_{fe'}\mu_{e'g} \\
&\times\int_{-\infty}^{t}dt_2\int_{-\infty}^{t_2}dt_2'\int_{-\infty}^{t}dt_1\, e^{-i\omega_1(t_2-t)}e^{-i\omega_3(t_2'-t)}e^{i\omega_2(t_1-t)} \\
&\times\left\langle e^{i\omega_{eg}(t-t_1)}e^{-2i\omega_{eg}(t-t_2)}e^{-i\omega_{e'g}(t_2-t_2')}\right\rangle+(\omega_1\leftrightarrow\omega_3)
\end{aligned}\tag{2.53}$$

となる。ここで μ_{ij} は分極演算子の行列要素である。時間積分を行うと

$$\begin{aligned}
&\langle\chi\left(-\omega_s;\omega_1,-\omega_2,\omega_3\right)\rangle = i\mu_{ge}\mu_{ef}\mu_{fe'}\mu_{e'g} \\
&\quad\times\left\langle\frac{1}{\omega_2-\omega_{eg}-i\gamma}\frac{1}{\omega_1+\omega_3-2\omega_{eg}+i\gamma}\frac{1}{\omega_3-\omega_{e'g}+i\gamma}\right\rangle+(\omega_1\leftrightarrow\omega_3) \\
&= i\mu_{ge}\mu_{ef}\mu_{fe'}\mu_{e'g}\int d\omega_{eg}\,\mathcal{D}(\omega_{eg})\frac{\omega_1+\omega_3-2\omega_{e'g}}{(\omega_1-\omega_{e'g}+i\gamma)(\omega_3-\omega_{e'g}+i\gamma)} \\
&\quad\times\frac{1}{\omega_1+\omega_3-2\omega_{eg}+i\gamma}\frac{1}{\omega_2-\omega_{eg}-i\gamma}
\end{aligned}\tag{2.54}$$

と書くことができる。これを ω_{eg} に関して積分すると、

$$\begin{aligned}
\kappa(\omega_1,\omega_2,\omega_3) &= -2\pi\mu_{ge}\mu_{ef}\mu_{fe'}\mu_{e'g} \\
&\qquad\times\mathcal{D}(\omega_2)\frac{\omega_1+\omega_3-2\omega_{e'g}}{(\omega_1-\omega_{e'g}+i\gamma)(\omega_3-\omega_{e'g}+i\gamma)}
\end{aligned}\tag{2.55}$$

として式 (2.50) を再現する。この導出から $\omega_1+\omega_3=2\omega_2$ での共鳴が 1 励起子状態と 2 励起子状態の相関から得られることがより明確にわかる。

第3章　コヒーレントポテンシャル近似(CPA)

3.1　CPAの導出

この節では、コヒーレントポテンシャル近似 (CPA) [51–54] を用いて、平均 1 粒子グリーン関数 (averaged single particle Green's function) と 2 粒子グリーン関数 (two particle Green's function) を評価する。CPA は広い範囲の Δ/T に対して自己エネルギーを得るための非摂動で自己無撞着な近似としてよく知られている。不規則系の例として 2 元混晶を考える。物質系はハミルトニアン

$$H = \sum_n E_n S_n^+ S_n^- + \sum_n \sum_m W_{nm} S_n^+ S_m^- \tag{3.1}$$

によって表される。ここで S_n^+ および S_n^- はサイト n の励起、脱励起演算子である。また対角的不規則性を仮定する。つまり励起状態エネルギー E_n は 2 種類の原子に対応する E_A または E_B の値をとり ($E_A \leq E_B$)、伝送積分 W_{mn} は原子の種類に依存しない。この仮定は同位体を用いた混晶などで有効と考えられるが、異なる原子の混晶に対しても対角的不規則性による効果が非対角的不規則性の効果よりもはるかに大きい場合が多い。完全結晶の場合 ($E_A = E_B = \varepsilon$)、式 (3.1) は

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}} (\varepsilon + \varepsilon_{\boldsymbol{k}}) c_{\boldsymbol{k}}^\dagger c_{\boldsymbol{k}} \tag{3.2}$$

のように対角化される。ここで

$$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \sum_n W_{n0} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_n}, \tag{3.3}$$

また

$$c_{\boldsymbol{k}} = N^{-1/2} \sum_n e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_n} S_n^- \tag{3.4}$$

はフレンケル励起子消滅演算子である。ここで $\boldsymbol{k}$ は波数ベクトル、$\boldsymbol{r}_n$ はサイト n の位置ベクトル、N は原子数である。式 (3.3) において、W_{mn} はサイト n と

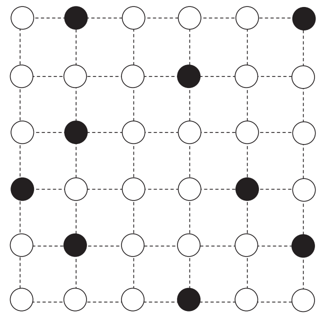

図 3.1: 原子配置の例。点線は格子、異なる色の円は 2 種類の原子に対応している。

m 距離のみに依存するので（エネルギー移動項の並進対称性)、サイト 0 は任意のサイトに選ばれる。

サイトエネルギー差 $\Delta = E_B - E_A$ が 0 でない不規則系の場合、式 (3.1) は

$$\begin{aligned} H &= H_0 + V \\ &= \sum_{\boldsymbol{k}} (\bar{\varepsilon} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}}) c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}} + \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\boldsymbol{q}} \Delta_{\boldsymbol{q}} c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}} \end{aligned} \tag{3.5}$$

と書き直される。ここで

$$\Delta_{\boldsymbol{q}} = N^{-1} \sum_{n} (E_n - \bar{\varepsilon})\, e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_n}, \tag{3.6}$$

$\bar{\varepsilon} = c_A E_A + c_B E_B$ は平均励起エネルギー、c_A と c_B は原子の濃度である ($c_A + c_B = 1$)。式 (3.6) は励起子がサイトエネルギーの空間揺らぎのフーリエ成分 $\Delta_{\boldsymbol{q}}$ を通して異なる運動量状態に散乱されることを示している。

次に平均 1 粒子グリーン関数 (ASPGF)

$$\bar{G}(z) = \langle G(z) \rangle = \left\langle (z - H)^{-1} \right\rangle \tag{3.7}$$

を定義する。ここで z は複素数である。また $\langle \cdots \rangle$ は A 原子と B 原子を置換して得られる混晶の可能な原子配置すべてにおける平均を示している。図 3.1 は原子配置の例を表している。系が十分大きい場合、この平均は完全にランダムな不規則性に対する平均とみなすことができ、あるサイト上の原子の種類はその周りの原子配置に依存しない。A、B 原子が $c_A : c_B$ の比で混ざっている場合、任意の格子点に A、B 原子を見出す確率は c_A および c_B となるので、格子点ごとに A 原子に対して c_A、B 原子に対して c_B の重みをつけて平均することができる。なぜなら B 原子がある数だけ含まれる配置を見出す確率は 2 項分布になり、

系が十分大きい場合、原子数比が $c_A : c_B$ である配置の寄与が圧倒的に大きくなるので、完全にランダムな不規則性に対する平均は原子数比が $c_A : c_B$ であるすべての原子配置での平均を計算しているのと同等となるからである。以上のことから平均はサイトごとの独立な平均の積に置き換えられる。例えば、$\langle E_n E_m \rangle$ は $n = m$ のとき $c_A E_A^2 + c_B E_B^2$ となり、$n \neq m$ のとき $\bar{\varepsilon}^2$ となる。

配置平均がなされた後、並進対称性が回復されるので次の式が成り立つ。

$$\bar{G}(z) |\boldsymbol{k}\rangle = \bar{G}_{\boldsymbol{k}}(z) |\boldsymbol{k}\rangle , \tag{3.8}$$

ここで $|\boldsymbol{k}\rangle = c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} |0\rangle$、また $|0\rangle$ は励起子の真空状態である。有効ハミルトニアン $H_{\mathit{eff}}(z)$ 及び自己エネルギー演算子 $\Sigma(z)$ を

$$\bar{G}(z) = [z - H_{\mathit{eff}}(z)]^{-1} = [z - H_0 - \Sigma(z)]^{-1} \tag{3.9}$$

によって定義すると便利である。固有値方程式

$$\Sigma(z) |\boldsymbol{k}\rangle = \Sigma_{\boldsymbol{k}}(z) |\boldsymbol{k}\rangle \tag{3.10}$$

を用いて、ASPGF は

$$\bar{G}_{\boldsymbol{k}}(z) = [z - \bar{\varepsilon} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \Sigma_{\boldsymbol{k}}(z)]^{-1} \tag{3.11}$$

と書くことができる。

いくつかの励起子の基本的な性質は ASPGF によって決定される。状態密度 $\rho(\omega)$ は

$$\begin{aligned}
\rho(\omega) &= N^{-1} \Big\langle \sum_i \delta(\omega - \omega_i) \Big\rangle \\
&= -(\pi N)^{-1} \Big\langle \sum_i \mathrm{Im}\, (\omega - \omega_i + i\gamma)^{-1} \Big\rangle \\
&= -(\pi N)^{-1} \mathrm{Im}\, \mathrm{Tr} \left[\Big\langle (\omega - H + i\gamma)^{-1} \Big\rangle \right] \\
&= -(\pi N)^{-1}\ \mathrm{Im}\ \mathrm{Tr} \left[\bar{G}(\omega + i\gamma) \right] \\
&= -\pi^{-1}\, \mathrm{Im}\, F(\omega + i\gamma)
\end{aligned} \tag{3.12}$$

と ASPGF の虚数部によって表される。ここで、ω_i は系の固有エネルギー、γ は不規則性に関係しない励起子の減衰定数、F は ASPGF のサイト表示 $\bar{G}_{nn}$ である。また、光吸収スペクトルは、光の波長が原子間距離より十分長いので、波数ベクトル $\boldsymbol{k} = 0$ に対応するスペクトル密度

$$I_{abs}(\omega) = -\pi^{-1} \mathrm{Im}\, \bar{G}_{\boldsymbol{k}=0}(\omega + i\gamma) \tag{3.13}$$

によって表される。式 (3.11) を式 (3.13) に代入し

$$
\begin{aligned}
I_{abs}(\omega) &= -\pi^{-1}\mathrm{Im}\,[\omega + i\gamma - \bar{\varepsilon} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \Sigma_{\boldsymbol{k}}(\omega + i\gamma)]^{-1} \\
&= \frac{[\gamma - \mathrm{Im}\,\Sigma_{\boldsymbol{k}}(\omega + i\gamma)]/\pi}{[\omega - \bar{\varepsilon} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \mathrm{Re}\,\Sigma_{\boldsymbol{k}}(\omega + i\gamma)]^2 + [\gamma - \mathrm{Im}\,\Sigma_{\boldsymbol{k}}(\omega + i\gamma)]^2}
\end{aligned} \tag{3.14}
$$

を得る。式 (3.14) からわかるように、$\Sigma_{\boldsymbol{k}}(z)$ の実数部と虚数部は不規則性によって引き起こされる吸収スペクトルのエネルギーシフトと広がりに関連づけられている。しかし、自己エネルギーの強いエネルギー依存性はローレンツ形からのずれだけでなく、スペクトルの分離も引き起こす。

次に CPA を用いて ASPGF を評価する。1 励起子状態に関する限り、相互作用ハミルトニアン V は

$$
V = \sum_n V_n = \sum_n (E_n - \bar{\varepsilon})\,|n\rangle\langle n| \tag{3.15}
$$

と表される。ここで $|n\rangle = S_n^\dagger\,|0\rangle$ である。有効媒質からのサイトエネルギーの揺らぎは

$$
\begin{aligned}
\tilde{V}(z) &= H - H_{\mathit{eff}}(z) \\
&= \sum_n \tilde{V}_n(z) = \sum_n \tilde{\nu}_n(z)\,|n\rangle\langle n|
\end{aligned} \tag{3.16}
$$

によって与えられる。ここで

$$
\tilde{\nu}(z) = E_n - \bar{\varepsilon} - \Sigma(z) \tag{3.17}
$$

である。また、自己エネルギーの固有値は波数ベクトルに依存しないと仮定している。これは自己エネルギー演算子 $\Sigma(z)$ が単に c 数であるという仮定に対応する。この場合、$\Sigma(z)$ はクラスター効果を無視した有効媒質の性質を反映するコヒーレントポテンシャルと呼ばれる。$G(z) = [z - H_{\mathit{eff}} - \tilde{V}(z)]^{-1}$ のレゾルベント展開は

$$
G = \bar{G} + \bar{G}\sum_n \tilde{V}_n\bar{G} + \bar{G}\sum_n \tilde{V}_n\bar{G}\sum_m \tilde{V}_m\bar{G} + \cdots \tag{3.18}
$$

のように与えられる。ここで変数 z は簡単のため省略されている。サイト n での多重散乱を記述する演算子

$$
\begin{aligned}
T_n &= \tilde{V}_n + \tilde{V}_n\bar{G}\tilde{V}_n + \tilde{V}_n\bar{G}\tilde{V}_n\bar{G}\tilde{V}_n + \cdots \\
&= \left(1 - \tilde{V}_n\bar{G}\right)^{-1}\tilde{V}_n
\end{aligned} \tag{3.19}
$$

を定義すると、式 (3.16) から T_n は

$$T_n(z) = \frac{\tilde{\nu}_n}{1 - \tilde{\nu}_n F(z)} \left|n\right\rangle\!\left\langle n\right| \equiv t_n \left|n\right\rangle\!\left\langle n\right| \tag{3.20}$$

と書かれる。ここで F は上述のように

$$F(z) = \left\langle n\right| \bar{G}(z) \left|n\right\rangle = F_0(z - \Sigma(z)) \tag{3.21}$$

であり、また

$$\begin{aligned} F_0(z) &= N^{-1} \sum_{\boldsymbol{k}} (z - \bar{\varepsilon} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}})^{-1} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dE\ \rho_0(E)\,(z - \bar{\varepsilon} - E)^{-1} \end{aligned} \tag{3.22}$$

である。$\rho_0(E)$ は完全結晶に対する励起子の状態密度である。式 (3.18) と (3.19) から G は

$$G = \bar{G} + \bar{G}\mathcal{T}\bar{G} \tag{3.23}$$

と書かれる。ここで $\mathcal{T}$ は t 行列

$$\begin{aligned} \mathcal{T} = &\sum_n T_n + \sum_n \sum_{m(\neq n)} T_n \bar{G} T_m \\ &+ \sum_n \sum_{m(\neq n)} \sum_{l(\neq n,m)} T_n \bar{G} T_m \bar{G} T_l + \cdots \end{aligned} \tag{3.24}$$

である。式 (3.24) は同一サイトでの多重散乱が T_n に含まれていることを考慮している。ASPGF の定義 (3.7) から、$\left\langle T_n \bar{G} T_m \right\rangle \approx \left\langle T_n \right\rangle \bar{G} \left\langle T_m \right\rangle$ のように t 行列の相関を無視するならば、式 (3.23) の平均は条件

$$\left\langle T_n \right\rangle = 0 \tag{3.25}$$

となる。この分離は単一サイト近似と呼ばれ、c 数の自己エネルギーの仮定と整合している。

　この考えは磁性問題の分子場近似と同様であり、CPA の概念は図 3.2 によって説明される。実線による円は有効媒質を特徴づけるコヒーレントポテンシャルを持つ原子を表す。一方、破線による円は不規則性の影響を正確に取り入れた元の原子を表す。このようにして問題は有効媒質に埋め込まれた単一不純物の問題に帰着し、コヒーレントポテンシャルは自己無撞着に決定される。つまり、1 原子を除いて有効媒質である系をすべての可能な配置で平均することを

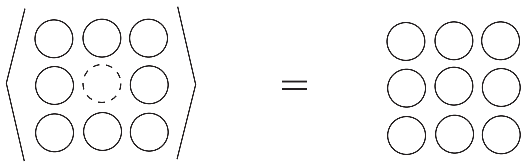

図 3.2: CPA の概念図 [59]。

表す左辺は、すべての原子がコヒーレントポテンシャルによって表される右辺に一致する。

式 (3.20) から条件式 (3.25) は

$$c_A\left(1-\tilde{\nu}_A F(z)\right)^{-1}\tilde{\nu}_A + c_B\left(1-\tilde{\nu}_B F(z)\right)^{-1}\tilde{\nu}_B = 0, \tag{3.26}$$

つまり

$$\Sigma(z) = \frac{c_A c_B \Delta^2 F(z)}{1+[(c_B-c_A)\Delta+\Sigma(z)]F(z)} \tag{3.27}$$

と書き換えることができる。この式は CPA 条件と呼ばれている。

ここでは混晶中の励起子を考えているが、この問題は完全結晶中のハバードモデルの電子相関の問題に関係している [60]。つまり、サイトエネルギー差 Δ は同一サイト上のクーロンエネルギーに対応する。CPA 条件 (3.27) はハバードによる自己無撞着な近似によって得られる結果と同等である。このことは後で詳しく述べる。

さらに計算を進めるために、状態密度はハバードによって導入された

$$\rho_0(E) = 2\pi^{-1}B^{-2}\sqrt{B^2-E^2}\,\theta\left(B^2-E^2\right) \tag{3.28}$$

と仮定する [60]。ここで $\theta(E)$ は階段関数である。この状態密度は

$$F_0(z) = 2B^{-2}\left(z-\bar{\varepsilon}-\sqrt{(z-\bar{\varepsilon})^2-B^2}\right) \tag{3.29}$$

を与える。式 (3.21)、(3.27) と (3.29) から、以下の 3 次方程式を解くことによって $\Sigma(z)$ に対する解析的な結果が得られる。

$$\left(\Sigma+c_B\Delta\right)\left(\Sigma-c_A\Delta\right)\left((\bar{\varepsilon}+z-2\varepsilon_0)\Sigma-c_Bc_A\Delta^2\right)+(B/2)^2\Sigma^2=0 \tag{3.30}$$

ここで $\varepsilon_0=(E_A+E_B)/2$ である。

次に、Velický の方法 [61] を用いて 2 粒子グリーン関数 (TPGF) を評価する。この方法によって得られる TPGF は CPA と整合している。TPGF は任意の演算子 C に対して

$$K(z_1,z_2,C) = \left\langle (z_1-H)^{-1}\,C\,(z_2-H)^{-1}\right\rangle \tag{3.31}$$

ように定義される。$\langle\cdots\rangle$ は上記と同様に配置平均を示す。式 (3.31) は

$$K(z_1,z_2,C)=\bar{G}(z_1)\bar{G}(z_2)+\bar{G}(z_1)\mathit{\Gamma}(z_1,z_2,C)\bar{G}(z_2) \tag{3.32}$$

と書き換えることができる。ここで、バーテクス補正 $\mathit{\Gamma}(z_1,z_2,C)$ は2つのレゾルベント $(z_{1,2}-H)^{-1}$ の相関を表す。式 (3.31)、(3.32)、(3.23) と (3.24) から $\mathit{\Gamma}$ は

$$\begin{aligned}
\mathit{\Gamma}(z_1,z_2,C) &= \left\langle\mathcal{T}(z_1)\bar{G}(z_1)C\bar{G}(z_2)\mathcal{T}(z_2)\right\rangle \\
&= \left\langle\sum_n T_n(z_1)\bar{G}(z_1)C\bar{G}(z_2)\sum_{n'}T_{n'}(z_2)\right\rangle \\
&+ \left\langle\sum_n T_n(z_1)\bar{G}(z_1)\sum_{m(\neq n)}T_m(z_1)\bar{G}(z_1)C\bar{G}(z_2)\right. \\
&\times \left.\sum_{m'}T_{m'}(z_2)\bar{G}(z_2)\sum_{n'(\neq m')}T_{n'}(z_2)\right\rangle+\cdots
\end{aligned} \tag{3.33}$$

と表される。CPA と整合するように、梯子型の項 $n=n', m=m',\ldots$ を考慮し、異なるサイトの t 行列の相関を無視すると、近似式

$$\mathit{\Gamma}(z_1,z_2,C)=\sum_n\mathit{\Gamma}_n(z_1,z_2,C) \tag{3.34}$$

が得られる。ここで

$$\begin{aligned}
\mathit{\Gamma}_n(z_1,z_2,C) &= \left\langle T_n(z_1)\bar{G}(z_1)C\bar{G}(z_2)T_n(z_2)\right\rangle \\
&+ \left\langle T_n(z_1)\bar{G}(z_1)\sum_{m(\neq n)}\left\langle T_m(z_1)\bar{G}(z_1)C\bar{G}(z_2)T_m(z_2)\right\rangle\bar{G}(z_2)T_n(z_2)\right\rangle+\cdots \\
&= \left\langle T_n(z_1)\bar{G}(z_1)\left[C+\sum_{m(\neq n)}\mathit{\Gamma}_m(z_1,z_2,C)\right]\bar{G}(z_2)T_n(z_2)\right\rangle
\end{aligned} \tag{3.35}$$

である。式 (3.20)、(3.21) から、上記の式は

$$\mathit{\Gamma}_n(z_1,z_2,C)=\gamma_n\,|n\rangle\langle n|\,, \tag{3.36}$$

$$\begin{aligned}
\gamma_n(z_1,z_2,C) &= \langle n\,|\mathit{\Gamma}_n(z_1,z_2,C)|\,n\rangle \\
&= \langle t_n(z_1)t_n(z_2)\rangle\Big[\big(\bar{G}(z_1)C\bar{G}(z_2)\big)_{nn} \\
&\quad+\sum_m\bar{G}_{nm}(z_1)\bar{G}_{mn}(z_2)\gamma_m(z_1,z_2,C) \\
&\quad-F(z_1)F(z_2)\gamma_n(z_1,z_2,C)\Big]
\end{aligned} \tag{3.37}$$

となる。ここで、添え字は $|n\rangle = S_n^\dagger |0\rangle$ を基底としたときの行列要素である。また $F(z) = \bar{G}_{nn}(z)$ である。上記の式は

$$\gamma_n(z_1, z_2, C) = L(z_1, z_2)\Big[\left(\bar{G}(z_1)C\bar{G}(z_2)\right)_{nn} + \sum_m \bar{G}_{nm}(z_1)\bar{G}_{mn}(z_2)\gamma_m(z_1, z_2, C)\Big] \tag{3.38}$$

と書き換えられる。ここで

$$L(z_1, z_2) = \Big[\langle t_n(z_1)t_n(z_2)\rangle^{-1} + F(z_1)F(z_2)\Big]^{-1} \tag{3.39}$$

である。$\bar{G}(z)$ は並進対称性を持っているので、式 (3.38) はフーリエ変換によって

$$\begin{aligned}\gamma_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2, C) &= \sum_n \gamma_n(z_1, z_2, C)e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_n} \\ &= L(z_1, z_2)\Big[\mathcal{A}_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2, C) + A_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2)\gamma_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2, C)\Big] \\ &= \frac{\mathcal{A}_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2, C)}{L(z_1, z_2)^{-1} - A_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2)}\end{aligned} \tag{3.40}$$

と解くことができる。ここで

$$\mathcal{A}_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2, C) = \sum_n \left(\bar{G}(z_1)C\bar{G}(z_2)\right)_{nn} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_n} \tag{3.41}$$

及び

$$\begin{aligned}A_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2) &= \sum_n \bar{G}_{n0}(z_1)\bar{G}_{0n}(z_2)e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_n} \\ &= N^{-1}\sum_{\boldsymbol{k}_1} \bar{G}_{\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{q}}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(z_2)\end{aligned} \tag{3.42}$$

である。波数表現を考え $C = c^\dagger_{\boldsymbol{k}_2}c_{\boldsymbol{k}_3}$ とすると、式 (3.41) は

$$\mathcal{A}_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2, c^\dagger_{\boldsymbol{k}_2}c_{\boldsymbol{k}_3}) = \bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_3}(z_2)\delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_3} \tag{3.43}$$

と書き換えられる。式 (3.42) と (3.43) から、式 (3.40) は

$$\gamma_{\boldsymbol{q}}\left(z_1, z_2, c^\dagger_{\boldsymbol{k}_2}c_{\boldsymbol{k}_3}\right) = N\zeta(z_1, z_2, \boldsymbol{q})\bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_3}(z_2)\delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_3} \tag{3.44}$$

と表される。ここで

$$\zeta_{\boldsymbol{q}}(z_1, z_2) = \frac{N^{-1}L\left(z_1, z_2\right)}{1 - N^{-1}L\left(z_1, z_2\right)\sum_{\boldsymbol{k}_1}\bar{G}_{\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{q}}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(z_2)} \tag{3.45}$$

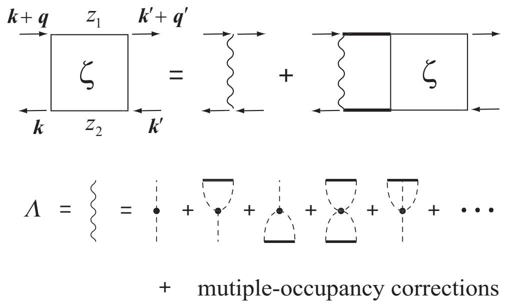

図 3.3: 式 (3.45) のダイアグラム表現 [61,62]。太線は自己無撞着に挿入されたプロパゲーター F、破線はサイトエネルギー差 Δ を表し、相互作用点には重み $c = c_B$ が与えられる。

である。

関数 ζ は Λ を

$$\Lambda\left(z_1, z_2; \boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \boldsymbol{q}, \boldsymbol{q}'\right) = N^{-1} L(z_1, z_2)\delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'} \tag{3.46}$$

として図 3.3 のように表される [61,62] 。関数 ζ は梯子ダイアグラムの和（Bethe-Salpeter 方程式）によって表され、Λ は単一サイトダイアグラムによって構成されている。CPA の場合、同一サイトによって散乱される粒子の相関のみ考慮に入れられている。関数 Λ に含まれるダイアグラムは、後の節で詳しく述べられる。式 (3.32) から TPGF の行列要素は

$$\begin{aligned}&\left\langle \boldsymbol{k}_1 \left| K\left(z_1, z_2, c^\dagger_{\boldsymbol{k}_2} c_{\boldsymbol{k}_3}\right) \right| \boldsymbol{k}_4 \right\rangle \\ &= \bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_4}(z_2)\delta_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\delta_{\boldsymbol{k}_4,\boldsymbol{k}_3} \\ &+ \zeta_{\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_4}(z_1, z_2)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_4}(z_2)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_3}(z_2)\end{aligned} \tag{3.47}$$

となる。

3.2　CPA 以前の方法

この節では比較のために CPA 以前に考案された仮想結晶近似 (VCA) [63] と平均 t 行列近似 (ATA) [64] について述べる。まず摂動の最低次のみ考慮する VCA について述べる。無摂動グリーン関数 P を

$$P = (z - H_0)^{-1}, \tag{3.48}$$

$$H_0 = \sum_{\boldsymbol{k}} (\bar{\varepsilon} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}}) c^\dagger_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}} \tag{3.49}$$

のように決め、SPGF を展開すると

$$G = P + PVP + PVPVP + \cdots, \tag{3.50}$$
$$V = \sum_n V_n = \sum_n (E_n - \bar{\varepsilon}) S_n^+ S_n^- \tag{3.51}$$

のようになる。配置平均について 2 次 $\langle VV \rangle$ まで考慮すると、

$$\bar{G} = P + P \sum_n \langle V_n P V_n \rangle P + \cdots \tag{3.52}$$
$$= P + P \sum_n \langle V_n P V_n \rangle \bar{G} \tag{3.53}$$

となる。また、$\bar{G}$ は自己エネルギーを用いて

$$\bar{G} = P + P\varSigma\bar{G} \tag{3.54}$$

と表されるので、自己エネルギーは

$$\varSigma(z) = \langle V_n^2 \rangle P_{nn} = c_A c_B \varDelta^2 F_0(z), \tag{3.55}$$
$$F_0(z) = N^{-1} \sum_{\boldsymbol{k}} (z - \bar{\varepsilon} - \epsilon_{\boldsymbol{k}})^{-1} \tag{3.56}$$

となる。また、この表現は自己エネルギー補正

$$\varSigma_{\boldsymbol{k}}(z) = c_A c_B \varDelta^2 F_0(z - \varSigma_{\boldsymbol{k}}(z)) \tag{3.57}$$

を行うことによって改良され、自己無撞着仮想結晶近似と呼ばれている。この近似は小さい $\varDelta/T$ に対してのみ適応でき、$\varDelta/T$ を大きくした場合における自己主張型の状態密度を再現することができない。

次に同じサイトによる多重散乱の効果を考慮する平均 t 行列近似 (ATA) について述べる。SPGF を

$$G = P + P\sum_n T_n P + P \sum_n T_n P \sum_{m(\neq n)} T_m P \cdots \tag{3.58}$$
$$= P + P\mathcal{T}P \tag{3.59}$$

のように展開する。ここで

$$\begin{aligned} T_n &= V_n + V_n\bar{G}V_n + V_n\bar{G}V_n\bar{G}V_n + \cdots \\ &= \left(1 - V_n\bar{G}\right)^{-1} V_n \end{aligned} \tag{3.60}$$

は1個の不純物原子があるときの散乱の t 行列であり、

$$T_n(z) = \frac{E_n - \bar{\varepsilon}}{1 - (E_n - \bar{\varepsilon})F_0(z)} \left|n\right\rangle\left\langle n\right| = t_n \left|n\right\rangle\left\langle n\right| \tag{3.61}$$

と書くことができる。式 (3.58) における和の制限から T_n にはさまれた P 演算子の対角成分は0となることに注意する。つまり、隣り合った和の制限のみ考慮して、それぞれ演算子の行列表現を $\hat{P} = (P_{mn})$、$\hat{t} = (\delta_{m,n}t_n)$、$\hat{P}' = (P_{mn} - \delta_{m,n}P_{nn})$ のように表し、$\bar{G}$ を

$$\begin{aligned}\langle \hat{G} \rangle &= \hat{P} + \hat{P}\langle \hat{t} \rangle \hat{P} + \hat{P}\langle \hat{t} \rangle \hat{P}'\langle \hat{t} \rangle \hat{P} \cdots \\ &= \hat{P} + \hat{P}\langle \hat{t} \rangle (\hat{1} - \hat{P}'\langle \hat{t} \rangle)^{-1}\hat{P}\end{aligned} \tag{3.62}$$

と近似する。式 (3.54) に式 (3.59) を代入すると

$$P + P\left\langle \mathcal{T} \right\rangle P = P + P\Sigma\left(P + P\left\langle \mathcal{T} \right\rangle P\right) \tag{3.63}$$

となり、自己エネルギーについて解くと

$$\Sigma = \left\langle \mathcal{T} \right\rangle \left(1 + P\left\langle \mathcal{T} \right\rangle\right)^{-1} \tag{3.64}$$

となる。式 (3.59) と式 (3.62) から

$$\left\langle \mathcal{T} \right\rangle = \bar{t}\left(1 - P'\bar{t}\right)^{-1} \tag{3.65}$$

と書くことができる。ここで $\bar{t} = \langle t_n \rangle$ はサイトに依存しない。また、P' は $\hat{P}'$ に対応する演算子である。式 (3.65) を式 (3.64) に代入すると、自己エネルギー

$$\begin{aligned}\Sigma &= \bar{t}\left(1 - P'\bar{t} + \bar{t}P\right)^{-1} \\ &= \bar{t}\left(1 - \left(P - F_0\right)\bar{t} + \bar{t}P\right)^{-1} \\ &= \bar{t}\left(1 + \bar{t}F_0\right)^{-1}\end{aligned} \tag{3.66}$$

を得る。$\bar{t}$ は

$$\bar{t} = \frac{c_A(E_A - \bar{\varepsilon})}{1 - (E_A - \bar{\varepsilon})F_0(z)} + \frac{c_B(E_B - \bar{\varepsilon})}{1 - (E_B - \bar{\varepsilon})F_0(z)} \tag{3.67}$$

のように与えられる。上式からわかるようにATAは2元対称性を満たしていていて、濃度 c の全領域で有用な表式になっている。また融合型と自己主張型の両方を再現できるが、数値計算との比較から、バンド幅が正しく与えられないこと、下のバンドの上端で一致が悪くなることなどがわかっている。

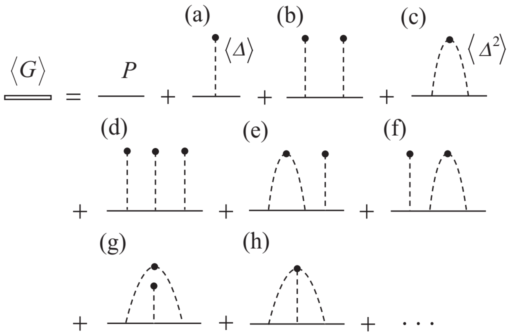

図 3.4: 展開式 (3.68) に現れるダイアグラム。

3.3　他の方法を用いた CPA の導出

一般に種々の物理量を計算する際にダイアグラムを用いた手法は計算の効率を上げるために、また物理的見通しをよくするためにも有用である。不規則系の理論解析においても、ダイアグラムは物理的にどのような散乱が重要か調べるために使われている。文献 [62] に従って、CPA で取り入れられているダイアグラムについて述べる。

ASPGF は

$$\begin{aligned}\langle G_{ij} \rangle = P_{ij} + \Delta \sum_m P_{im} \langle \eta_m \rangle P_{mj} \\ + \Delta^2 \sum_{m,n} P_{im} \langle \eta_m P_{mn} \eta_n \rangle P_{nj} + \cdots \end{aligned} \tag{3.68}$$

のように展開される。ここで無摂動グリーン関数は $P_{\boldsymbol{k}}(z) = (z - \varepsilon_{\boldsymbol{k}})^{-1}$ としている。Δ はサイトエネルギー差 $\Delta = E_B - E_A$ である。ランダム変数 η_m は格子点が B 原子によって占められているとき 1、A 原子によって占められているとき 0 の値をとる。この式はダイアグラムを用いて図 3.4 のように表される。2 重線は ASPGF、実線は無摂動グリーン関数、破線はサイトエネルギー差 Δ を表す。相互作用点は B 原子濃度 c の重みをかけられている。ダイアグラムはすべての内部変数について足し合わされる。これらのダイアグラムの寄与が正確であるために補正が必要であることは、例えば式 (3.68) の Δ^2 項を見ればわかる。この項のランダム変数 η の平均は

$$\langle \eta_m \eta_n \rangle = c^2 + (c - c^2)\delta_{m,n} \tag{3.69}$$

のように表される。第 1 項は図 3.4(b) のダイアグラムを与える。第 2 項の $c\delta_{m,n}$

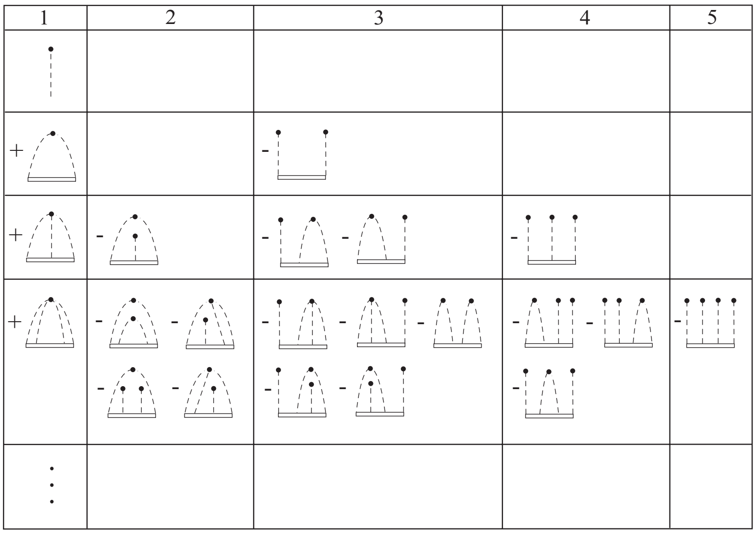

図 3.5: CPA における自己エネルギーのダイアグラム表現 [62]。

は図 3.4(c) のダイアグラムを与える。従って、ダイアグラムが Δ^2 項と等しくなるためには $-c^2\delta_{m,n}$ を表すダイアグラムを補正しなければならない。

これは次のようになされる。補正がなされていないダイアグラムの寄与は既約部分（単一で、内部の P の切断によって 2 つの部分に分離されないダイアグラム）の積によって与えられる。それぞれの既約部分の補正は、次の条件を満たすダイアグラムを既約部分から引くことによってなされる。

- 既約部分の相互作用点から相互作用線を切り離すことによって得られる。
- 上記に従って得られたダイアグラムは、もうすでにあらわに含まれているダイアグラムをもたらす。

2 つめの条件は、1 つめの条件のみを満たす通常のクラスター展開から無視できない相違をもたらす。

ダイアグラムを足し合わせる問題はダイソン方程式によって既約部分のみを含む自己エネルギーを求めることに帰着される。CPA の自己エネルギーは内線に自己無撞着に ASPGF を挿入された単一サイトダイアグラムの和として与えられる。図 3.5 に CPA において含まれるダイアグラムを示す。補正を含まない単一サイト自己無撞着ダイアグラムが 1 列目に示されている。n 列目は $(n-1)$ 個の既約部分からなる多重占有補正を含んでいる。1 列目の和は

$$\Sigma_1 = c\Delta\left(1 - \Delta F\right)^{-1} \tag{3.70}$$

となる。ここで $F = \bar{G}_{ii}$ である。2 列目は

$$-\left(\Sigma\left[\gamma\right] - \Sigma\left[F\right]\right), \tag{3.71}$$

を与える。ここで Σ は内部グリーン関数の汎関数として扱われる。また

$$\gamma = F\left(1 - \Sigma\left[\gamma\right]F\right)^{-1} \tag{3.72}$$

である。すべての列を足し合わせることによって得られる補正された自己エネルギーは

$$\Sigma\left[F\right] = \Sigma_1 + \Sigma\left[F\right] - \Sigma\left[\gamma\right]\left(1 - \Sigma\left[\gamma\right]F\right)^{-1} \tag{3.73}$$

となる。式 (3.72) を用いて、式 (3.73) の解は

$$\begin{aligned}\Sigma\left[\gamma\right] &= \Sigma_1\left(1 + \Sigma_1 F\right)^{-1} = c\Delta\left(1 - (1-c)\Delta F\right)^{-1}\\ &= \frac{c\Delta}{1 - (1-c)\Delta\gamma\left(1 + \gamma\Sigma\left[\gamma\right]\right)^{-1}}\end{aligned} \tag{3.74}$$

と与えられる。γ に F を代入して

$$\Sigma = \frac{c\Delta}{1 - (1-c)\Delta F\left(1 + \Sigma F\right)^{-1}} \tag{3.75}$$

を得る。式 (3.27) は式 (3.75) において Σ を $\Sigma + c\Delta$ で置き換えることによって得られる。

次に TPGF に含まれるダイアグラムを考える。TPGF は図 3.3 のように Bethe-Salpeter 方程式によって表される。文献 [62] に従って、既約バーテクス補正 Λ に含まれるダイアグラムを示す。CPA の場合、同一サイトによって散乱される粒子の相関のみ考慮に入れられている。図 3.6 に既約バーテクス補正に含まれるダイアグラムを示す。1 列目は補正を含まない単一サイト自己無撞着ダイアグラムである。n 列目は $(n-2)$ 個の既約なバーテクス部分からなる多重占有補正を含んでいる。この多重占有補正は前小節で述べた条件を満たすようになされる。1 列目の単一サイトダイアグラムの和は

$$\lambda_1 = \frac{c\Delta^2}{(1-\Delta F_1)(1-\Delta F_2)} \tag{3.76}$$

となる。ここで $F_i = F(z_i)$ である。2 列目はバーテクスを含まない多重占有補正で

$$\lambda_2 = -\frac{\Sigma[\gamma_1]}{1-\Sigma[\gamma_1]F_1}\frac{\Sigma[\gamma_2]}{1-\Sigma[\gamma_2]F_2} \tag{3.77}$$

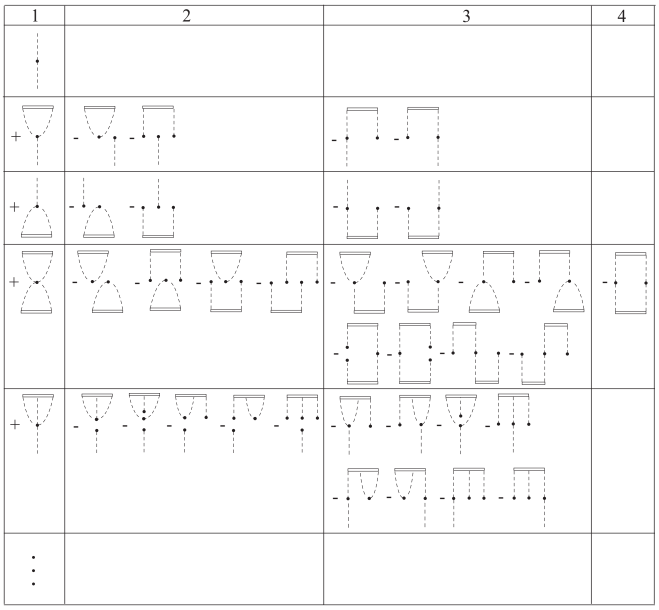

図 3.6: CPA におけるバーテクス補正のダイアグラム表現 [62]。

となる。ここで、上記と同様に

$$\gamma = \frac{F}{1 - \Sigma[\gamma]F} \tag{3.78}$$

であり、自己エネルギー Σ は内部グリーン関数の汎関数として扱われる。3 列目は、4 つの枝に自己エネルギーが任意の数だけ存在し、そして外部の自己エネルギーがないならば、少なくとも 1 つの自己エネルギーが Λ の内部になければならないので

$$\lambda_3 = -\left\{ \frac{\Lambda[\gamma_1, \gamma_2]}{(1 - \Sigma[\gamma_1]F_1)^2(1 - \Sigma[\gamma_2]F_2)^2} - \Lambda[F_1, F_2] \right\} \tag{3.79}$$

となる。ここで Λ は上記と同様に汎関数として扱われる。すべての列の和は

$$\begin{aligned} \Lambda[F_1, F_2] = \sum_i \lambda_i &= \frac{c\Delta^2}{(1 - \Delta F_1)(1 - \Delta F_2)} - \frac{\Sigma[\gamma_1]}{1 - \Sigma[\gamma_1]F_1} \frac{\Sigma[\gamma_2]}{1 - \Sigma[\gamma_2]F_2} \\ &- \left\{ \frac{\Lambda[\gamma_1, \gamma_2]}{(1 - \Sigma[\gamma_1]F_1)^2(1 - \Sigma[\gamma_2]F_2)^2(1 - \Lambda[\gamma_1, \gamma_2]\gamma_1\gamma_2)} - \Lambda[F_1, F_2] \right\} \end{aligned} \tag{3.80}$$

となる。式 (3.74) から得られる

$$\frac{c\Delta}{1 - \Delta F} = \frac{\Sigma[\gamma]}{1 - \Sigma[\gamma]F} = \frac{\gamma \Sigma[\gamma]}{F} \tag{3.81}$$

と、式 (3.78) から得られる

$$F = \frac{\gamma}{1 + \Sigma[\gamma]\gamma} \tag{3.82}$$

を用いて、式 (3.80) は

$$\begin{aligned} \frac{\Lambda[\gamma_1, \gamma_2]}{1 - \Lambda[\gamma_1, \gamma_2]\gamma_1\gamma_2} &= \frac{1-c}{c}\frac{F_1\Sigma[\gamma_1]}{\gamma_1}\frac{F_2\Sigma[\gamma_2]}{\gamma_2} \\ &= \frac{1-c}{c}\frac{\Sigma[\gamma_1]}{1+\Sigma[\gamma_1]\gamma_1}\frac{\Sigma[\gamma_2]}{1+\Sigma[\gamma_2]\gamma_2} \end{aligned} \tag{3.83}$$

のように γ の汎関数で表される。従って、$\gamma_i \to F_i$ とすると

$$\frac{\Lambda_{12}}{1 - \Lambda_{12}F_1F_2} = \frac{1-c}{c}\frac{\Sigma_1}{1+\Sigma_1F_1}\frac{\Sigma_2}{1+\Sigma_2F_2} \tag{3.84}$$

となる。ここで $\Lambda_{12} = \Lambda(z_1, z_2)$ 及び $\Sigma_i = \Sigma(z_i)$ であり、式 (3.84) から CPA での既約バーテクス補正が求まる。次に式 (3.84) が上で求めたバーテクス補正と同じ結果であることを示す。サイト表示での既約バーテクス補正は式 (3.46) から $L(z_1, z_2) = L_{12}$ となり、式 (3.39) を $\langle t_n(z_1)t_n(z_2)\rangle = \langle t_1t_2\rangle$ について解くと

$$\langle t_1t_2\rangle = \frac{L_{12}}{1 - L_{12}F_1F_2} = \frac{c_A}{c_B}\frac{c_B\Delta + \Sigma_1}{1+(c_B\Delta+\Sigma_1)F_1}\frac{c_B\Delta+\Sigma_2}{1+(c_B\Delta+\Sigma_2)F_2} \tag{3.85}$$

となる。式 (3.84) において $\Sigma \to c\Delta + \Sigma$ と置き換えると、式 (3.85) に等しくなるので、両者は同じ結果をもたらし、適切な多重占有補正が行われた自己無撞着単一サイトダイアグラムは CPA と一致する。

次に文献 [62, 65] に従って、locator 展開を用いて CPA を導出する。この手法は局在原子状態から始めて、伝送積分 W の冪で展開する。CPA は分離バンドの極限を正しく再現するため、この手法によって導出できることが予期される。locator 展開は後で見るように非対角不規則性への CPA の適用に役に立つ。またハバードによって電子相関系になされた近似は locator 展開と対応している。ASPGF を W の冪で展開すると

$$\langle G_{nm}\rangle = \langle g_n\rangle\,\delta_{nm} + \langle g_nW_{nm}g_m\rangle + \sum_l \langle g_nW_{nl}g_lW_{lm}g_m\rangle + \cdots \tag{3.86}$$

となる。ここで

$$g_n(z) = (z - E_n)^{-1} \tag{3.87}$$

である。式 (3.86) はダイアグラムで表すと図 3.7 となる。実線は伝送積分 W_{mn}、破線は局在サイトグリーン関数 (3.87) を表す。相互作用点は B 原子濃度 c の重

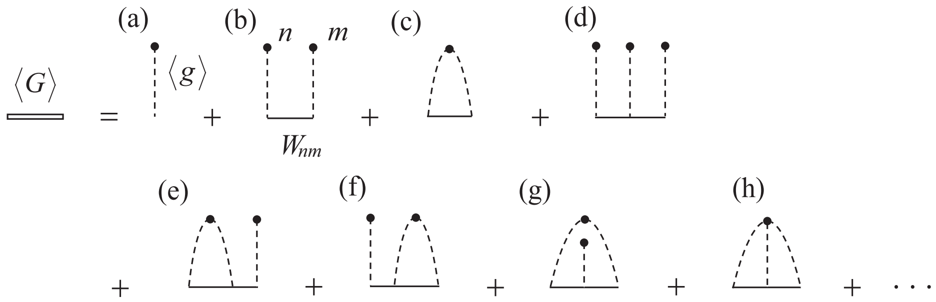

図 3.7: 展開式 (3.86) に現れるダイアグラム。

みをかけられている。ダイアグラムの既約部分のすべての和 ς を locator と呼ぶ。ς によって満たされるダイソン方程式は

$$\langle G \rangle = \varsigma + \varsigma W \langle G \rangle = \left(\varsigma^{-1} - W\right)^{-1} \tag{3.88}$$

となる。ここで

$$W = \sum_{m,n} W_{mn} S_m^+ S_n^- \tag{3.89}$$

である。自己エネルギー Σ と ς との関係は式 (3.88) から

$$\varsigma^{-1} = (E - E_A) - \Sigma \tag{3.90}$$

となる。これから Σ が c 数のとき ς も c 数になる。

図 3.2 の方針に従って、CPA 条件を導く。サイト n を通らない有効媒質中の伝播を

$$\tilde{W} = \sum_{m \neq n} W_{nm} \varsigma W_{mn} + \sum_{m,l \neq n} W_{nm} \varsigma W_{ml} \varsigma W_{ln} + \cdots \tag{3.91}$$

とすると、サイト n を除いて有効媒質である系の SPGF は

$$\tilde{G}_{nn} = g_n + g_n \tilde{W} g_n + g_n \tilde{W} g_n \tilde{W} g_n + \cdots = \left(g_n^{-1} - \tilde{W}\right)^{-1} \tag{3.92}$$

となる。一方、すべてが有効媒質である系について

$$\bar{G}_{nn} = F = \varsigma + \varsigma \tilde{W} \varsigma + \varsigma \tilde{W} \varsigma \tilde{W} \varsigma + \cdots = \left(\varsigma^{-1} - \tilde{W}\right)^{-1} \tag{3.93}$$

が成り立つので、これから $\tilde{W}$ は

$$\tilde{W} = \varsigma^{-1} - F^{-1} \tag{3.94}$$

と書くことができる。図 3.2 の条件は 式 (3.94) を代入した式 (3.92) の配置平均が F に等しいということになので、

$$\left\langle \frac{1}{g_n^{-1} - \varsigma^{-1} + F^{-1}} \right\rangle = F \tag{3.95}$$

となる。また式 (3.88) から

$$F = \sum_{\boldsymbol{k}} \left(\varsigma^{-1} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}} \right)^{-1} \tag{3.96}$$

となり、式 (3.95) と式 (3.96) から自己無撞着に ς が決定される。次に式 (3.95) が実際に CPA 条件になっていることを示す。式 (3.90) を式 (3.95) に代入すると

$$1 = \left\langle \frac{1}{1 - (v_n - \Sigma)F} \right\rangle \tag{3.97}$$

となる。ここで $v_n = E_n - E_A$ である。さらに

$$\left\langle \frac{v_n}{1 - (v_n - \Sigma)F} \right\rangle - \left\langle \frac{\Sigma}{1 - (v_n - \Sigma)F} \right\rangle = 0 \tag{3.98}$$

と変形し、式 (3.97) を用いて

$$\Sigma = \frac{c\Delta}{1 - (\Delta - \Sigma)F} \tag{3.99}$$

となる。式 (3.27) は式 (3.99) において Σ を $\Sigma + c\Delta$ で置き換えることによって得られる。

次にダイアグラム法によって CPA を導く。CPA での ς に含まれるダイアグラムは図 3.5 となる。2 重線には

$$\mathcal{U} = W + W\bar{G}W \tag{3.100}$$

が対応する。第 1 列目のダイアグラムの和は

$$\varsigma_{bare} = \left\langle \frac{g}{1 - \mathcal{U}g} \right\rangle \tag{3.101}$$

となる。すべての列のダイアグラムの和は上記と同様に

$$\varsigma = \varsigma[\mathcal{U}] = \varsigma_{bare} + \varsigma[\mathcal{U}] - \frac{\varsigma[\phi]}{1 - \mathcal{U}\varsigma[\phi]} \tag{3.102}$$

となる。ここで Σ は汎関数として扱われている。また

$$\phi = \frac{\mathcal{U}}{1 - \mathcal{U}\varsigma[\phi]} \tag{3.103}$$

である。式 (3.102) を $\varsigma[\phi]$ について解き、$\phi \to \mathcal{U}$ とすると

$$\varsigma = \left\langle \frac{g}{1-\mathcal{U}'g} \right\rangle \bigg/ \left(1 + \mathcal{U}' \left\langle \frac{g}{1-\mathcal{U}'g} \right\rangle \right) \tag{3.104}$$

を得る。ここで

$$\mathcal{U}' = \frac{\mathcal{U}}{1+\mathcal{U}\varsigma} \tag{3.105}$$

である。従って、式 (3.104) は

$$\varsigma = \left\langle \frac{g}{1-(g-\varsigma)\mathcal{U}} \right\rangle \tag{3.106}$$

となる。式 (3.88) と式 (3.100) から

$$\mathcal{U} = \varsigma^{-2}F - \varsigma^{-1} \tag{3.107}$$

となり、これを式 (3.106) に代入し、式 (3.90) を用いると式 (3.97) となる。従って、前述と同様に CPA 条件が導かれる。

3.4　CPA の拡張

文献 [59, 66] に従って、伝送積分 W_{nm} が不規則性を持つ（非対角不規則性）場合における CPA について述べる。非対角不規則性は分子集合体などで重要な役割を果たすこと、そして CPA が厳密な数値解をよく再現することが報告されている [67,68]。まず、文献 [59] で示された制限された非対角不規則性に対する CPA について述べる。その場合、伝送積分は

$$W_{nm} = \alpha_n^* w_{nm} \alpha_m \tag{3.108}$$

と表される。パラメター α_n はサイト n の原子の種類に応じて異なる値をとり、w_{mn} は原子の種類に依存しない。SPGF は locator 展開すると

$$\begin{aligned} |\alpha_n|^2 \bar{G}_{nn}(E) &= \frac{|\alpha_n|^2}{E-E_n} \\ &+ \sum_{m\neq n} \frac{|\alpha_n|^2}{E-E_n} w_{nm} \frac{|\alpha_m|^2}{E-E_m} w_{mn} \frac{|\alpha_n|^2}{E-E_n} + \cdots \end{aligned} \tag{3.109}$$

となる。これは

$$|\alpha_n|^2 G_{nn}(E) \to G_{nn}(E), \tag{3.110}$$

$$|\alpha_n|^2 (E-E_n)^{-1} \to g_n \tag{3.111}$$

と解釈すると通常の対角不規則性の locator 展開に帰着させることができ、locator ς を CPA と同様の方法で決定することができる。

次に文献 [66] で示された行列表現による BEB CPA を述べる。この場合、非対角不規則性が式 (3.108) を満たさない系においても CPA を適用できる。非対角不規則性を持つ伝送積分を

$$W_{nm} = \begin{cases} \alpha_{nm} & \text{サイト } n, m \text{ が A 原子のとき} \\ \beta_{nm} & \text{サイト } n, m \text{ が B 原子のとき} \\ \zeta_{nm} & \text{ひとつのサイトが A 原子、他方が B 原子のとき} \end{cases} \tag{3.112}$$

とする。次に便利のために占有インデクス

$$\begin{aligned} x_n = 1,\ y_n = 0 \quad & \text{サイト } n \text{ が A 原子のとき} \\ x_n = 0,\ y_n = 1 \quad & \text{サイト } n \text{ が B 原子のとき} \end{aligned} \tag{3.113}$$

を定義する。これらを用いて、SPGF は

$$G_{nm} = g_n\delta_{nm} + \sum_l g_n \left(x_n\alpha_{nl}x_l + y_n\beta_{nl}y_l + x_n\zeta_{nl}y_l + y_n\zeta_{nl}x_l\right) G_{lm} \tag{3.114}$$

と書くことができる。これによって不規則性はサイトの対ではなく単一サイトに関係づけられる。式 (3.114) に占有インデクスをかけると

$$\begin{aligned} x_nG_{nm}x_m &= x_ng_n\delta_{nm} + x_ng_n\sum_l \alpha_{nl}x_lG_{lm}x_m + \zeta_{nl}y_lG_{lm}x_m, \\ y_nG_{nm}x_m &= y_ng_n\delta_{nm} + y_ng_n\sum_l \beta_{nl}y_lG_{lm}x_m + \zeta_{nl}x_lG_{lm}x_m, \\ x_nG_{nm}y_m &= x_ng_n\delta_{nm} + x_ng_n\sum_l \alpha_{nl}x_lG_{lm}y_m + \zeta_{nl}y_lG_{lm}y_m, \\ y_nG_{nm}y_m &= y_ng_n\delta_{nm} + y_ng_n\sum_l \beta_{nl}y_lG_{lm}y_m + \zeta_{nl}x_lG_{lm}y_m \end{aligned} \tag{3.115}$$

を得る。簡単のために

$$\begin{aligned} x_nG_{nm}x_m &= G^{AA}_{nm}, \\ y_nG_{nm}x_m &= G^{BA}_{nm}, \\ x_nG_{nm}y_m &= G^{AB}_{nm}, \\ y_nG_{nm}y_m &= G^{BB}_{nm} \end{aligned} \tag{3.116}$$

及び

$$x_n g_n = x_l \left(E - E_A\right)^{-1} = g_n^A,$$
$$y_n g_n = y_l \left(E - E_B\right)^{-1} = g_n^B \tag{3.117}$$

とすると、不規則性についての平均は

$$\langle g \rangle = \left\langle g^A \right\rangle + \left\langle g^B \right\rangle$$
$$\langle G \rangle = \left\langle G^{AA} \right\rangle + \left\langle G^{BB} \right\rangle + \left\langle G^{AB} \right\rangle + \left\langle G^{BA} \right\rangle \tag{3.118}$$

と書くことができる。式 (3.116)、(3.117) を用い、式 (3.115) は 2×2 行列表現

$$\begin{pmatrix} G^{AA} & G^{AB} \\ G^{BA} & G^{BB} \end{pmatrix}_{nm} = \begin{pmatrix} g^A & 0 \\ 0 & g^B \end{pmatrix}_n \delta_{nm} + \sum_l \begin{pmatrix} g^A & 0 \\ 0 & g^B \end{pmatrix}_n \begin{pmatrix} \alpha & \zeta \\ \zeta & \beta \end{pmatrix}_{nl} \begin{pmatrix} G^{AA} & G^{AB} \\ G^{BA} & G^{BB} \end{pmatrix}_{lm} \tag{3.119}$$

で表される。それぞれの 2×2 行列を $\hat{G}, \hat{g}, \hat{W}$ で表すと、式 (3.119) は

$$\hat{G}_{nm} = \hat{g}_n \delta_{nm} + \sum_l \hat{g}_n \hat{W}_{nl} \hat{G}_{lm} \tag{3.120}$$

と書き直される。従って、問題を行列の locator 展開に帰着させることができる。

次に文献 [53, 60] に従って、ハバードモデルと不規則系の対応について述べる。ハバードモデルは強相関系のモデルとしてよく用いられている。このモデルでは結晶中を伝播する電子が同一サイトを占有したときのみクーロン相互作用が働き、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + U \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \tag{3.121}$$

と表される。ここで、$c_{i,\sigma}$ はサイト i、スピン σ の電子消滅演算子、t_{ij} はサイト i からサイト j へのホッピングエネルギー、U は同一サイト上の 2 つの電子に働くクーロン相互作用、$n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}$ である。不規則系との類似は次のように考えられる。スピン σ の電子はスピン $-\sigma$ の電子がランダムに配置された結晶中を伝播する。そして、あるサイト上に $-\sigma$ 電子が存在する場合、σ 電子がそのサイト上に移動したとき U のサイトエネルギーを得る。この類似は σ 電子が移動している間 $-\sigma$ 電子が固定されているとみなせる場合に成り立つ。実際にハ

バードの自己無撞着な近似によって得られた結果は次のようなものである。波数 $\boldsymbol{k}$ の σ 電子の1粒子温度グリーン関数を $G^{\sigma}_{\boldsymbol{k}}(z)$ とすると

$$G^{\sigma}_{\boldsymbol{k}}(z) = \frac{1}{F^{\sigma}_s(z) - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}}, \tag{3.122}$$

$$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \sum_i t_{i0} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i}, \tag{3.123}$$

$$\frac{1}{F^{\sigma}_s(z)} = \frac{z - \left(n^{+}_{-\sigma}\varepsilon_{-} + n^{-}_{-\sigma}\varepsilon_{+}\right) - \Omega_{\sigma}(z)}{\left[z - \varepsilon_{-} - n^{+}_{-\sigma}\Omega_{\sigma}(z)\right]\left[z - \varepsilon_{+} - n^{-}_{-\sigma}\Omega_{\sigma}(z)\right] - n^{+}_{-\sigma}n^{-}_{-\sigma}\left[\Omega_{\sigma}(z)\right]^2}, \tag{3.124}$$

$$\Omega_{\sigma}(z) = F^{\sigma}_s(z) - \frac{1}{G^{\sigma}_{ii}(z)}, \tag{3.125}$$

$$G^{\sigma}_{ii}(z) = N^{-1}\sum_{\boldsymbol{k}} G^{\sigma}_{\boldsymbol{k}}(z) \tag{3.126}$$

となる。ここで n_{σ} を1原子あたりの σ 電子の平均電子数として

$$n^{+}_{\sigma} = n_{\sigma}, \qquad n^{-}_{\sigma} = 1 - n_{\sigma}, \tag{3.127}$$

$$\varepsilon_{+} = U, \qquad \varepsilon_{-} = 0 \tag{3.128}$$

である。ε_{-} は2元対称性をあらわに示すために書かれている。式 (3.122) から1粒子温度グリーン関数の形は不規則系における locater 展開に類似で、$1/F^{\sigma}_s(z)$ は locater に対応することがわかる。また式 (3.124) から $1/F^{\sigma}_s(z)$ は最低次数の locater

$$\frac{n^{-}_{-\sigma}}{z - \varepsilon_{-}} + \frac{n^{+}_{-\sigma}}{z - \varepsilon_{+}} \tag{3.129}$$

に補正 $\Omega_{\sigma}(z)$ が加わった形をしていることがわかる。自己エネルギーを

$$G^{\sigma}_{\boldsymbol{k}}(z) = \frac{1}{z - (\bar{\varepsilon}_{-\sigma} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}}) - \Sigma^{\sigma}(z)}, \tag{3.130}$$

$$\bar{\varepsilon}_{-\sigma} = n^{-}_{-\sigma}\varepsilon_{-} + n^{+}_{-\sigma}\varepsilon_{+} \tag{3.131}$$

と定義すると、式 (3.122)、(3.124) そして (3.126) から

$$\Sigma^{\sigma}(z) = \frac{n^{-}_{-\sigma}n^{+}_{-\sigma}U^2 G^{\sigma}_{ii}(z)}{1 + \left[(n^{+}_{-\sigma} - n^{-}_{-\sigma})U + \Sigma^{\sigma}(z)\right]G^{\sigma}_{ii}(z)} \tag{3.132}$$

が導かれる。これは式 (3.27) との比較から明らかなように、ハバードによる近似が CPA に対応していることを示している。また、CPA が Δ/T に応じて融合型と自己主張型の状態密度を再現することに対応して、U/T が弱い場合には1つの融合したバンドが得られて系は金属になり、クーロン相互作用が強い場合には2つの分離したバンドになって系は絶縁体になることがわかる。

3.5 輸送現象との関係

輸送係数はTOFWMと同様にTPGFによって表現される。そこで文献 [61,69] に従って電気伝導度をTPGFによって表現し、TOFWMとの関係について述べる。不規則性を含み、電子間相互作用を無視した電子系に外場

$$H' = -P_i E_i(t) \tag{3.133}$$

をかけることを考える。ここで E_i は i 方向の電場、P_i は i 方向の分極

$$P_i = -e \sum_n r_i^n c_n^\dagger c_n \tag{3.134}$$

である。$-e$ は電子の電荷、r_i^n はサイト n の位置ベクトルの i 成分、c_n はサイト n の電子消滅演算子である（スピンの添え字は省略している）。電流演算子 J_i は、$\varepsilon_{\boldsymbol{k}}$ を不規則性がない場合の波数 $\boldsymbol{k}$ を持つ電子のエネルギーとして、粒子数保存則から

$$J_i = -e \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{\partial k_i} c_{\boldsymbol{k}}^\dagger c_{\boldsymbol{k}} \tag{3.135}$$

と書かれるので、電気伝導度 $\sigma_{ij}(\omega)$ は久保公式より

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}(\omega) &= -\frac{i}{\Omega}\int_0^\infty dt\, \langle [J_i(t), -P_j] \rangle_0\, e^{i\omega t - \gamma t} \\ &= \frac{i}{\Omega}\int_0^\infty dt\, \langle [J_i, P_j(-t)] \rangle_0\, e^{i\omega t - \gamma t}\end{aligned} \tag{3.136}$$

となる。ここで $\langle \cdots \rangle_0$ は密度行列での平均、Ω は系の体積、γ は減衰定数である。$J_i(t), P_i(t)$ はそれぞれ J_i, P_i の相互作用表示である。式 (3.136) を部分積分すると

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}(\omega) &= \frac{i}{\Omega}\langle [J_i, P_j(-t)] \rangle_0 \left.\frac{e^{i\omega t - \gamma t}}{i\omega}\right|_0^\infty \\ &\qquad - \frac{i}{\Omega}\int_0^\infty dt\, \langle [J_i, -J_j(-t)] \rangle_0 \frac{e^{i\omega t - \gamma t}}{i\omega} \\ &= -\frac{1}{\Omega\omega}\langle [J_i, P_j] \rangle_0 + \frac{1}{\Omega\omega}\int_0^\infty dt\, \langle [J_i, J_j(-t)] \rangle_0\, e^{i\omega t - \gamma t}\end{aligned} \tag{3.137}$$

となる。ここで $\dot{P}_i = J_i$ を用いた。さらに

$$\sigma_{ij}(\omega) = \frac{1}{i\omega}\left\{\mathcal{K}_{ij}(t) - \mathcal{K}_{ij}(0)\right\}, \tag{3.138}$$

$$\mathcal{K}_{ij}(t) = \frac{i}{\Omega}\int_0^\infty dt\, \langle [J_i(t), J_j] \rangle_0\, e^{i\omega t - \gamma t}, \tag{3.139}$$

$$\mathcal{K}_{ij}(0) = -\frac{e^2}{\Omega}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial^2 \varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{\partial k_i^2} \langle c_{\boldsymbol{k}}^\dagger c_{\boldsymbol{k}} \rangle_0 \tag{3.140}$$

となる。次に空間的ランダムポテンシャルによる散乱のみを考慮した場合に便利な形式に式 (3.138) を変形する。そのために電子の消滅演算子は

$$c_{\boldsymbol{k}}(t) = \sum_{\alpha} \langle \boldsymbol{k}|\alpha\rangle\, e^{-iE_\alpha t} c_\alpha \tag{3.141}$$

と書き換えられることに注目する。ここで $|\boldsymbol{k}\rangle$ は波数 $\boldsymbol{k}$ の 1 電子状態、$|\alpha\rangle$ は 1 電子固有状態、E_α は対応する固有エネルギー、c_α は対応する電子消滅演算子である。これを J_i に代入すると

$$\begin{aligned}\langle [J_i(t), J_i]\rangle_0 = 2\left(\frac{e}{m}\right)^2 \sum_{\alpha,\alpha'} &[f(E_\alpha) - f(E_{\alpha'})] \\ &\times \langle\alpha|\, p_i\,|\alpha'\rangle\,\langle\alpha'|\, p_i\,|\alpha\rangle\, e^{i(E_\alpha - E_{\alpha'})t}\end{aligned} \tag{3.142}$$

となる。ここで $f(E)$ はフェルミ分布関数である。p_i は、m を電子の質量として、

$$p_i = m\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial\varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{\partial k_i} c^\dagger_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}} \tag{3.143}$$

である。また係数の 2 はスピン自由度を考慮したものである。これから式 (3.139) は

$$\begin{aligned}\mathcal{K}(\omega) = -\frac{2}{\Omega}\left(\frac{e}{m}\right)^2 \sum_{\alpha,\alpha'} &\frac{f(E_\alpha) - f(E_{\alpha'})}{E_\alpha - E_{\alpha'} + \omega + i\gamma} \\ &\times \langle\alpha|\, p_i\,|\alpha'\rangle\,\langle\alpha'|\, p_i\,|\alpha\rangle\end{aligned} \tag{3.144}$$

となる。ここで $\mathcal{K}$ の添え字は省略した。公式

$$\frac{1}{x \pm i\gamma} = \frac{\mathcal{P}}{x} \mp i\pi\delta(x) \tag{3.145}$$

を用いると、$\omega \to 0$ のとき、ω の 1 次の項はパリティーから 0 になるので、

$$\begin{aligned}\mathcal{K}(\omega) = \mathcal{K}(0) + \frac{2\pi i}{\Omega}\left(\frac{e}{m}\right)^2 &\sum_{\alpha,\alpha'} \langle\alpha|\, p_i\,|\alpha'\rangle\,\langle\alpha'|\, p_i\,|\alpha\rangle \\ &\times [f(E_\alpha) - f(E_{\alpha'})]\,\delta(E_\alpha - E_{\alpha'} + \omega) + O(\omega^2)\end{aligned} \tag{3.146}$$

となる。従って、直流伝導率は

$$\begin{aligned}\sigma(0) &= \frac{2\pi}{\Omega}\left(\frac{e}{m}\right)^2 \lim_{\omega\to 0}\frac{1}{\omega}\sum_{\alpha,\alpha'} \langle\alpha|\, p_i\,|\alpha'\rangle\,\langle\alpha'|\, p_i\,|\alpha\rangle \\ &\qquad \times [f(E_\alpha) - f(E_{\alpha'})]\,\delta(E_\alpha - E_{\alpha'} + \omega) \\ &= \frac{2\pi}{\Omega}\left(\frac{e}{m}\right)^2 \int dE\left(-\frac{df}{dE}\right)\sum_{\alpha,\alpha'} \langle\alpha|\, p_i\,|\alpha'\rangle\,\langle\alpha'|\, p_i\,|\alpha\rangle \\ &\qquad \times \delta(E - E_\alpha)\delta(E - E_{\alpha'})\end{aligned} \tag{3.147}$$

となり、不規則性についての平均 $\langle \cdots \rangle$ をとると

$$\langle \sigma(0) \rangle = \frac{2\pi}{\Omega} \left(\frac{e}{m} \right)^2 \int dE \left(-\frac{df}{dE} \right) \langle \mathrm{Tr}\left[p_i \delta(E-H) p_i \delta(E-H) \right] \rangle \tag{3.148}$$

となる。ここで H は電子系のハミルトニアン、Tr は 1 電子状態のトレースを表す。デルタ関数と SPGF の関係

$$\delta(E-H) = \frac{1}{2\pi i} \left[G(E-i\gamma) - G(E+i\gamma) \right] \tag{3.149}$$

を用いると、$\langle \sigma(0) \rangle = \sigma_d$ として

$$\begin{aligned} \sigma_d = \frac{1}{2\pi\Omega} \left(\frac{e}{m} \right)^2 \int dE \left(-\frac{df}{dE} \right) \mathrm{Tr}\, & \left[2 \langle p_i G(E-i\gamma) p_i G(E+i\gamma) \rangle \right. \\ & \left. - \langle p_i G(E-i\gamma) p_i G(E-i\gamma) \rangle - \langle p_i G(E+i\gamma) p_i G(E+i\gamma) \rangle \right] \end{aligned} \tag{3.150}$$

となる。式 (3.150) において、2 項目、3 項目は極の位置が上下どちらかの半平面上に偏っているので、重要な寄与をしない。従って、電気伝導度は TPGF によって表され、

$$\sigma_d = \frac{1}{\pi\Omega} \left(\frac{e}{m} \right)^2 \int dE \left(-\frac{df}{dE} \right) \mathrm{Tr}\left[p_i \langle G(E-i\gamma) p_i G(E+i\gamma) \rangle \right] \tag{3.151}$$

となる。

次に式 (3.151) に CPA を適用する。式 (3.41) を念頭において、次のような量を考える。

$$\begin{aligned} & \langle n | \bar{G}(z_1) p_i \bar{G}(z_2) | n \rangle \\ & \qquad = \frac{1}{N} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{1}{z_1 - \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \Sigma(z_1)} m \frac{\partial \varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{\partial k_i} \frac{1}{z_1 - \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \Sigma(z_2)} \end{aligned} \tag{3.152}$$

ここで N は系のサイト数、$|n\rangle$ はサイト表示の 1 電子状態である。時間反転対称性から $\varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \varepsilon_{-\boldsymbol{k}}$ であるので、この量は 0 となる。従って、式 (3.41) からバーテクス補正は $\Gamma = 0$ となり、電気伝導度は CPA の範囲内で

$$\sigma_d = \frac{e}{\pi\Omega} \int dE \left(-\frac{df}{dE} \right) \sum_{\boldsymbol{k}} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\boldsymbol{k}}}{\partial k_i} \right)^2 \bar{G}_{\boldsymbol{k}}(E-i\gamma) \bar{G}_{\boldsymbol{k}}(E+i\gamma) \tag{3.153}$$

となる。バーテクス補正が直流伝導率に寄与しないのは、下記のように TOFWM においてバーテクス補正が重要な寄与をすることと対照的である。

第 4 章　混晶中の励起子系における過渡的線形光学応答

本章では次章の非線形光学応答の解析に先立って、比較のために過渡的線形光学応答の解析結果を述べる。不規則系における自己誘導減衰 (FID) では部分的可逆性を示唆する非指数関数的な減衰が見られるが、線形光学応答である FID では可逆過程と不可逆過程を判別することができない。それらの区別に関しては次章の非線形光学応答の解析により行う。

4.1　解析方法

不規則系の例として 2 元混晶を考える。簡単のため光学励起に関係する 2 つの原子準位に注目する。物質系はハミルトニアン

$$H = \sum_n E_n S_n^+ S_n^- + \sum_n \sum_m W_{nm} S_n^+ S_m^- \tag{4.1}$$

によって表される。ここで S_n^+ および S_n^- はサイト n の励起、脱励起演算子である。これらの演算子は交換関係

$$\begin{aligned} [S_n, S_m] &= \left[S_n^+, S_m^+\right] = 0, \\ \left[S_n^-, S_m^+\right] &= \left(1 - 2S_n^+ S_n^-\right) \delta_{n,m} \end{aligned} \tag{4.2}$$

を満たす。励起エネルギー E_n は 2 種類の原子に対応する E_A または E_B の値をとり ($E_A \leq E_B$)、伝送積分 W_{mn} は原子の種類に依存しない対角的不規則性を仮定する。この仮定は同位体を用いた混晶などで有効と考えられるが、異なる原子の混晶に対しても対角的不規則性による効果が非対角的不規則性の効果よりもはるかに大きい場合が多い。輻射場を含めた系のハミルトニアンは

$$H_T(t) = H + V_{mr}(t) \tag{4.3}$$

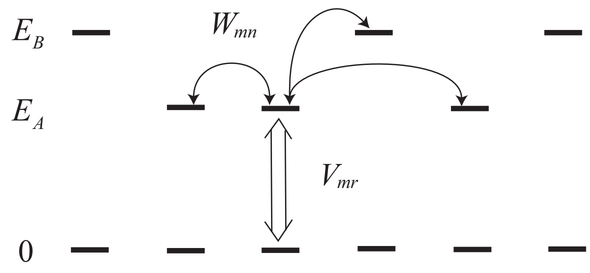

図 4.1: 2 元混晶のモデル

と表される。ここで $V_{mr}(t)$ は半古典的近似のもとでの物質輻射相互作用であり、

$$\begin{aligned} V_{mr}(t) &= -\sum_{\boldsymbol{k}}\sum_{n} e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_n - \Omega_{\boldsymbol{k}} t)} E_{\boldsymbol{k}}(t)\mu^* S_n^+ + h.a. \\ &= -N^{1/2}\sum_{\boldsymbol{k}} e^{-i\Omega_{\boldsymbol{k}} t} E_{\boldsymbol{k}}(t)\mu^* c_{\boldsymbol{k}}^\dagger + h.a. \end{aligned} \tag{4.4}$$

と表される。ここで $c_{\boldsymbol{k}}^\dagger$ は波数 $\boldsymbol{k}$ のフレンケル励起子生成演算子 (3.4) である。また、μ は遷移双極子モーメントであり、原子の種類に依存しないと仮定している。$E_{\boldsymbol{k}}(t)$ は輻射場の複素振幅、$\Omega_{\boldsymbol{k}}$ は励起パルスの平均光子エネルギー、$\boldsymbol{r}_n$ はサイト n の位置ベクトル、N は系のサイト数である。この系の概念図を図 4.1 に示す。光によって励起されたフレンケル励起子は伝送積分 W_{nm} に従って、混晶中を移動していく。

式 (4.4) において、励起光パルスの電場は位相因子 $\exp[i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_n]$ によってのみサイト n に依存し、$E_{\boldsymbol{k}}(t)$ は n に依存しない。これは試料の厚さは励起パルス長より十分小さく、波数によって励起状態を特徴づけることができるように励起光パルスの平均波長より十分大きい状況を仮定していることを意味している。以下の解析で、励起光パルスのスペクトル幅はフレンケル励起子のバンド幅に比べて狭く、試料の厚さについての上記の条件が分子結晶のフレンケル励起子に対して満たされる場合を考える。ここで、一般には物質輻射相互作用の式 (4.4) 内の電場は自己無撞着そして非局所的に決定され、結果として非線形応答がサイズに依存して大きくなる事実に注意しなければならない [70–72]。不規則系の場合、励起子の波動関数は局在長程度の広がりに制限されている。分子結晶では、サイトエネルギー差 Δ が励起子バンド幅 T の 10 パーセントの場合でさえ、局在長は数十サイトである [73,74]。従って、内部電場の空間変化の非局所性の効果は以下の解析において本質的でない考えられる。しかしながら、局在長が試料の厚さに比べて同程度か大きい場合、境界条件そして非局所性による励起子のサイズ量子化効果は重要な役割を果たす。

本節では時間依存線形分極を平均 1 粒子グリーン関数 (ASPGF) を用いて表す。統計演算子に対する運動方程式は、 $\hbar = 1$ として、

$$i\frac{d}{dt}\rho(t) = L_T(t)\rho(t) \tag{4.5}$$

である。ここで、$L_T(t)$ は全系のリウビル演算子であり、 任意の演算子 C に対して $L_T(t)C = [H_T(t), C]$ によって定義される。相互作用表示での統計演算子

$$\rho_I(t) = e^{iL_0t}\rho(t), \tag{4.6}$$

$$L_0C = [H, C] \tag{4.7}$$

は次の式を満たす。

$$i\frac{d}{dt}\rho_I(t) = L_I(t)\rho_I(t), \tag{4.8}$$

ここで

$$L_I(t) = e^{iL_0t}L_{mr}(t)e^{-iL_0t} \tag{4.9}$$

であり、相互作用リウビル演算子 $L_{mr}(t)$ は $L_{mr}(t)C = [V_{mr}(t), C]$ によって定義される。次章において非線形光学応答を解析する前に、弱い励起光に対する線形光学応答を考える。1 次の統計演算子は

$$\rho_I^{(1)}(t) = -i\int_{t_0}^{t} dt_1\ L_I(t_1)\rho_I(t_0) \tag{4.10}$$

によって表される。対応する波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ の分極は

$$\begin{aligned}
P_{\boldsymbol{k}}^{(1)}(t) &= \left\langle \sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_n}\mathrm{Tr}\left[\mu S_n^-\rho^{(1)}(t)\right]\right\rangle \\
&= N^{1/2}\mu\left\langle \mathrm{Tr}\left[c_{\boldsymbol{k}}e^{-iL_0t}\rho_I^{(1)}(t)\right]\right\rangle \\
&= -iN^{1/2}\mu\int_{t_0}^{t}dt_1\left\langle \mathrm{Tr}\left[c_{\boldsymbol{k}}e^{-iL_0(t-t_1)}L_{mr}(t_1)\left|0\right\rangle\!\left\langle 0\right|\right]\right\rangle \\
&= iN\left|\mu\right|^2\int_{-\infty}^{\infty}dt_1\ \sum_{\boldsymbol{k}'}E_{\boldsymbol{k}'}(t_1)e^{-i\Omega_{\boldsymbol{k}'}t_1} \\
&\qquad\qquad \times\left\langle \left\langle \boldsymbol{k}\right|\theta(t-t_1)e^{-i(H-i\gamma)(t-t_1)}\left|\boldsymbol{k}'\right\rangle\right\rangle
\end{aligned} \tag{4.11}$$

によって与えられる。$\langle\cdots\rangle$ は上記と同様に混晶の可能な原子配置すべてにおける平均を示している。ここで物質は始めに基底状態 $|0\rangle$ にあると仮定している。また $|\boldsymbol{k}\rangle = c_{\boldsymbol{k}}^\dagger|0\rangle$、$\gamma$ は減衰定数、$\theta(t)$ は階段関数である。次の関係

$$-i\theta(t)e^{-i(H-i\gamma)t} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dE\left(E-H+i\gamma\right)^{-1}e^{-iEt} \tag{4.12}$$

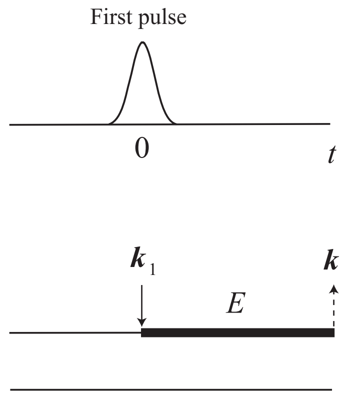

図 4.2: 式 (4.15) の概念図。ここで時間は左から右に進み、細線と太線は励起子真空状態と 1 励起子状態に対応している。矢印は物質輻射相互作用と信号光を表している。

を用いて、式 (4.11) は

$$
\begin{aligned}
P_{\boldsymbol{k}}^{(1)}(t) &= \frac{-1}{2\pi} N |\mu|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \; E(t_1) e^{-i\Omega_1 t_1} \\
&\times \left\langle \langle \boldsymbol{k} | \int_{-\infty}^{\infty} dE \; (E - H + i\gamma)^{-1} \, e^{-iE(t-t_1)} \, |\boldsymbol{k}_1\rangle \right\rangle \\
&= \frac{-1}{2\pi} N |\mu|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE \; e^{-iEt} \\
&\qquad \times \tilde{E}(E - \Omega_1) \bar{G}_{\boldsymbol{k}}(E + i\gamma) \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1}
\end{aligned} \tag{4.13}
$$

となる。ここで $\bar{G}_{\boldsymbol{k}}$ は ASPGF、Ω_1 は波数ベクトル $\boldsymbol{k}_1$ に対応する励起パルスの平均光子エネルギー、$E(t)$ は励起パルスの包絡線関数、$\tilde{E}(E)$ は

$$
\tilde{E}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \; E(t) e^{iEt} \tag{4.14}
$$

で定義される。従って、コヒーレント放射に対する信号光強度（光学自己誘導減衰）

$$
\begin{aligned}
I^{(1)}(t) &= \left| P_{\boldsymbol{k}}^{(1)}(t) \right|^2 \\
&= (2\pi)^{-2} N^2 |\mu|^4 \left| \int_{-\infty}^{\infty} dE \; e^{-iEt} \tilde{E}(E - \Omega_1) \bar{G}_{\boldsymbol{k}}(E + i\gamma) \, \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1} \right|^2
\end{aligned} \tag{4.15}
$$

を得る。ASPGF は CPA を用いて計算される。式 (4.15) は図 4.2 のように概念図を使って表すことができる。真空状態から 1 励起子状態に変わる線は $c_{\boldsymbol{k}} G(E) c_{\boldsymbol{k}_1}^{\dagger} |0\rangle$

に対応し、真空状態のままの線は $\langle 0|$ に対応する。2 本の線で ASPGF を表している。

4.2　結果と考察

以下では、式 (4.15) の数値積分によって得られる結果を示す。励起パルスはガウス型

$$\tilde{E}(E) = \pi^{-1/4}\delta^{-1/2}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{E}{\delta}\right)^2\right], \tag{4.16}$$

を仮定した。ここで δ は励起パルスのスペクトル幅である。以下ではエネルギーはバンド幅 T の 1/2 である B によって規格化され、エネルギーの原点は $\varepsilon_0 = (E_A + E_B)/2$ に置かれている。第 1 章でフレンケル励起子系の例として述べたナフタレンのバンド幅 $T \sim 160\mathrm{cm}^{-1}$ [49] を用いると、単位エネルギーは $80\mathrm{cm}^{-1}$、単位時間は 0.42ps に対応する。

4.2.1　濃度への依存性

図 4.3 (54 ページ) にいくつかの B 原子の濃度 c_B に対する吸収スペクトルを示す。図 4.4 に、図 4.3 の吸収スペクトルに対する下側のバンドの共鳴励起における自己誘導減衰 (FID) の時間変化を示す。時間は励起パルスのピーク時刻から測られている。混晶中の励起子系における FID の時間変化は吸収スペクトルの非対称性を反映して指数関数的に減衰せず、非マルコフ過程であることがわかる。短時間領域では長時間領域に比べて FID はより速く減衰する。これはバンド端付近に励起された励起子状態に比べて、バンド端より大きいエネルギーに励起された状態がより速く減衰することを示唆している。長時間領域では指数関数的な減衰に近づいている。異種原子の濃度が増すにつれて FID はより速く減衰している。これは結晶中の励起子が異種原子によって散乱される確率が高くなることを反映している。図 4.5 に、図 4.3 の吸収スペクトルに対する上側のバンドの共鳴励起における FID の時間変化を示す。下側のバンドと同様に、上側のバンドの励起子状態から見た異種原子の濃度が増すにつれて FID がより速く減衰することがわかる。また、下側のバンドの濃度 c_B に対する FID と上側のバンドの濃度 $1 - c_B$ に対するものを比べると、濃度にかかわらず上側のバンドの方が速く減衰している。

4.2.2　バンド幅とサイトエネルギー差の比への依存性

図 4.6 にいくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する吸収スペクトルを示す。図 4.7 に、図 4.6 の吸収スペクトルに対する共鳴励起における FID の時間変化を示す。$\Delta = 1.0$ の場合は平均光子エネルギー $\Omega = -1.29$ での共鳴励起である。Δ が大きくなるにつれて、非指数関数的で速い減衰が見られる。これは、Δ が大きい場合、励起子がより強く散乱されることを示している。非指数関数的な減衰は部分的可逆性を示唆しているが、線形光学応答である FID では可逆過程と不可逆過程を判別することはできない。

図 4.8 に $\Delta = 1.0, 1.5, 2.0$ に対する吸収スペクトルを示す。図 4.9 に、図 4.8 の吸収スペクトル対する上側のバンドの共鳴励起における FID の時間変化を示す。図 4.7 の場合とは異なり、Δ が大きくなるにつれて、より緩やかな減衰が見られる。これは吸収スペクトルが 2 つのバンドに分離し、他方のバンドの影響が弱まることに起因している。

また両方のバンドにおいて、Δ が大きい領域では FID の Δ への依存性は小さくなる。Δ が十分大きい極限では、それぞれのバンドの FID は濃度にのみ依存する関数に収束する。実際にハバードの状態密度を用いた場合、式 (3.30) から Δ が十分大きい極限の平均 1 粒子グリーン関数 (ASPGF) は下側のバンドに対応する $z \approx E_A$ において

$$\left[\bar{G}_{\boldsymbol{k}=0}(z)\right]^{-1} \approx \left(1 + \frac{c_B}{2c_A}\right)(z - E_A) - \varepsilon_{\boldsymbol{k}=0} - \frac{c_B}{2c_A}\sqrt{(z - E_A)^2 - c_A} \tag{4.17}$$

と近似され、ASPGF が Δ に依存しないことがわかる。上側のバンドに対する ASPGF は添え字 A と B を交換して得られ、濃度 c_B における上側のバンドの ASPGF は $1 - c_B$ における下側のバンドの ASPGF と等しくなる。式 (4.17) の第 3 項目は自己エネルギーの虚数部分を表し、吸収スペクトルは、Δ が十分大きい極限においても、不規則性による有限の広がりを持つことがわかる。濃度 c_B に従って自己エネルギーの虚数部分は大きくなり、FID は速く減衰することがこの式からも確かめられる。

図 4.10 に $c_B = 0.95$ でのいくつかの Δ に対する吸収スペクトルを示す。図 4.11 に、図 4.10 の吸収スペクトルに対して十分に短い励起パルスを用いた場合での FID の時間変化を示す。Δ が小さい領域では吸収スペクトルは融合型であり、図 4.7 の FID と同様に Δ の大きさに従ってより速く減衰をする。中間的な領域では吸収スペクトルの 2 つのピークを反映した振幅の大きい量子ビートが現れている。Δ が大きい領域では $c_B = 0.95$ を反映して上側のバンドの励起子状態が主な寄与を果たす。そのため FID の減衰は Δ の増加とともに緩やかになり、

量子ビートの振幅は小さくなる。また量子ビートの周期は吸収スペクトルの 2 つピークのエネルギー差が大きくなるため短くなる。

4.2.3　非共鳴エネルギーへの依存性

図 4.12 に $c_B = 0.5$、$\mathit{\Delta} = 0.3$ での吸収スペクトルを示す。図 4.13 に、図 4.12 においていくつかの矢印で示した平均光子エネルギーに対する FID の時間変化を示す。短時間領域では、十分に非共鳴な励起に対して、励起パルスのガウス波形に関係づけられた急激な減衰が見られる。長時間領域では吸収スペクトルのピークに関係づけられた減衰が非共鳴エネルギーの大きさに依存せず現れている。FID の場合、非共鳴励起において共鳴励起の場合と異なる情報を得ることはできない。これは吸収スペクトルの裾付近ではスペクトルのエネルギー依存性が小さくになっていて、励起パルスによって情報が失われるからである。しかしながら、非線形光学応答である TOFWM ではバーテクス補正のエネルギー依存性が重要な役割を果たしていて、非共鳴励起によって吸収スペクトルの裾付近の不均一性について情報を得ることができる。

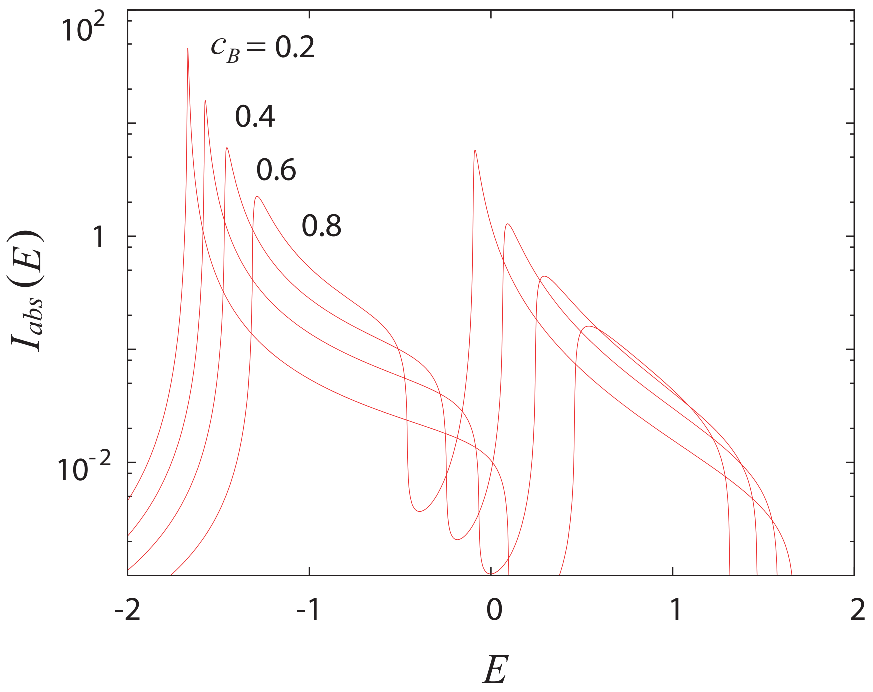

図 4.3: いくつかの濃度 c_B に対する吸収スペクトル。パラメターはサイトエネルギー差 $\Delta = 1.5$、減衰定数 $\gamma = 0.002$ である。

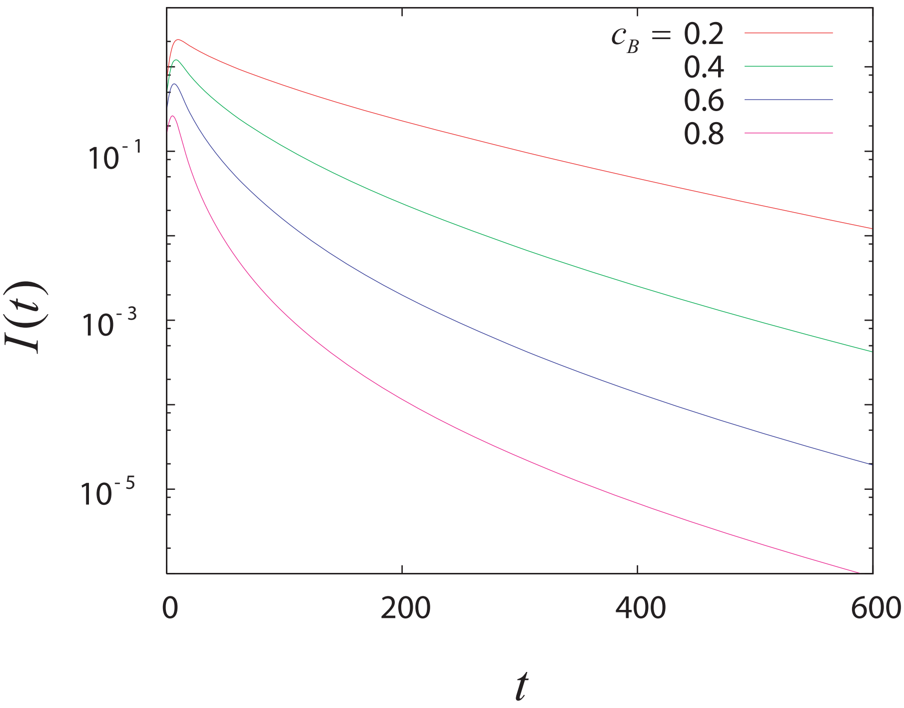

図 4.4: いくつかの濃度 c_B に対する下側のバンドの共鳴励起における FID 強度の時間変化。パラメターは $\Delta = 1.5$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$ である。

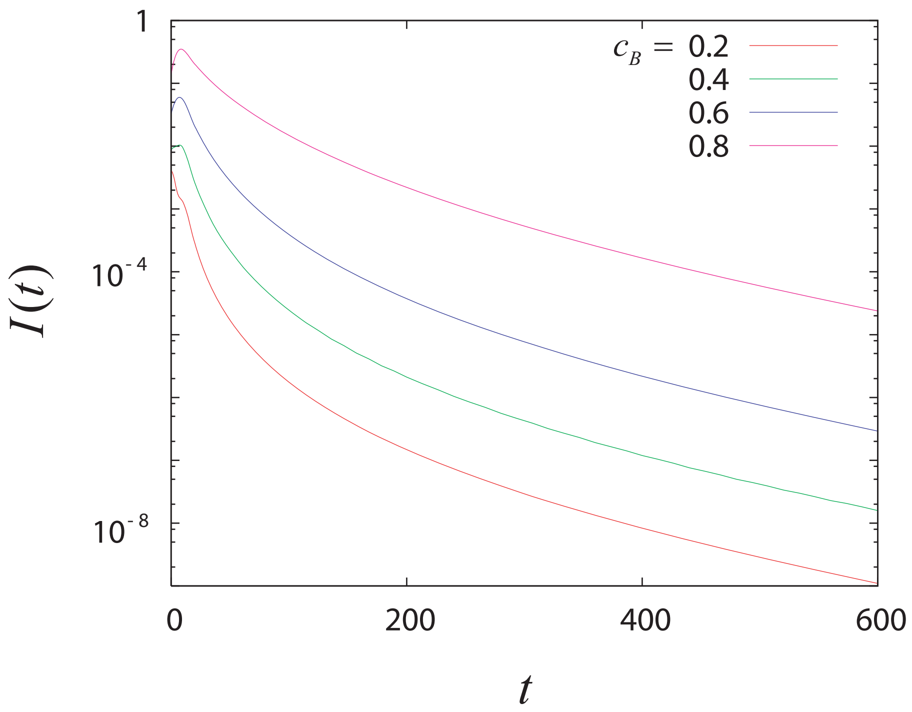

図 4.5: いくつかの濃度 c_B に対する上側のバンドの共鳴励起における FID 強度の時間変化。パラメターは $\Delta = 1.5$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$ である。

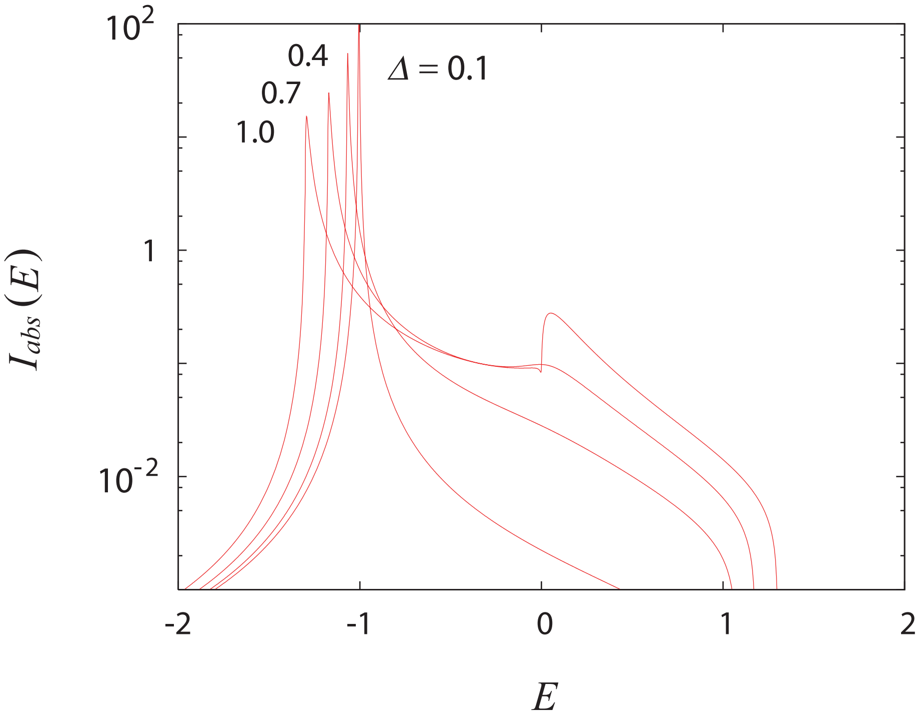

図 4.6: いくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する吸収スペクトル。パラメターは $c_B = 0.5$、$\gamma = 0.002$ である。

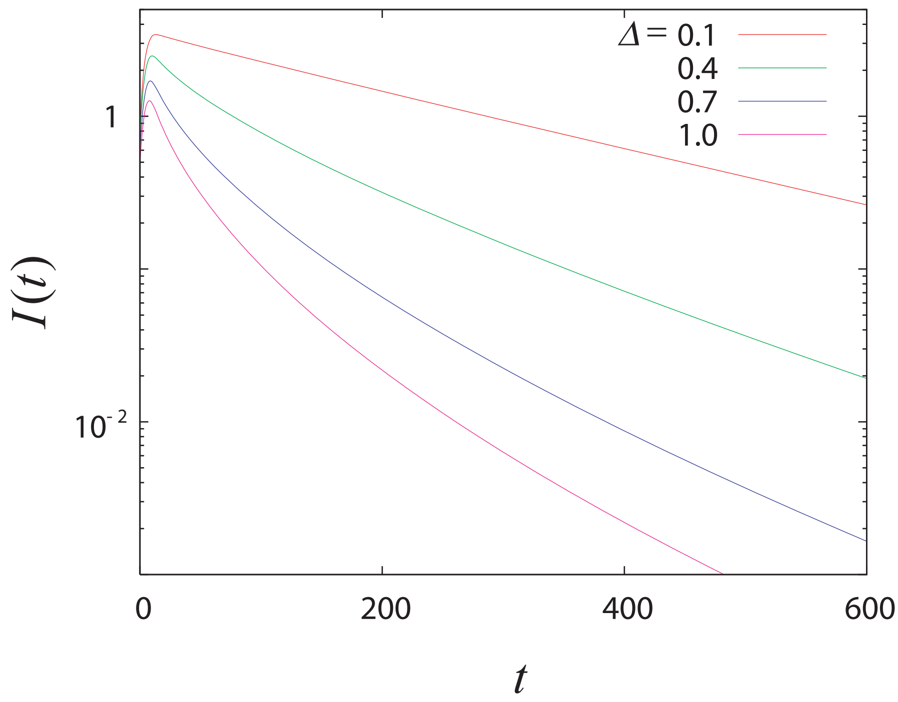

図 4.7: いくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する共鳴励起における FID 強度の時間変化。パラメターは $c_B = 0.5$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$ である。

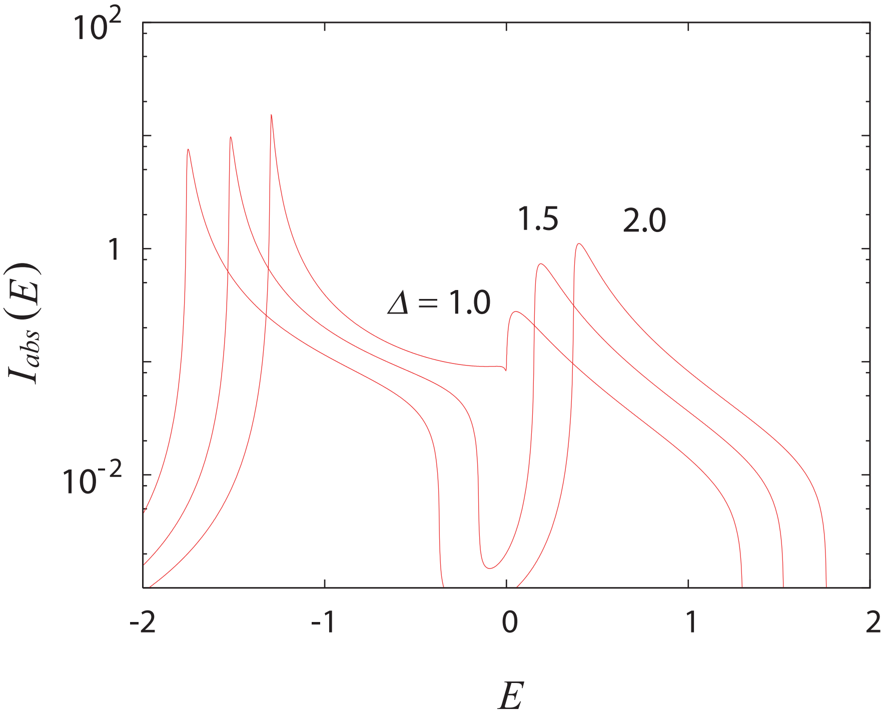

図 4.8: いくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する吸収スペクトル。パラメーターは $c_B = 0.5$、$\gamma = 0.002$ である。

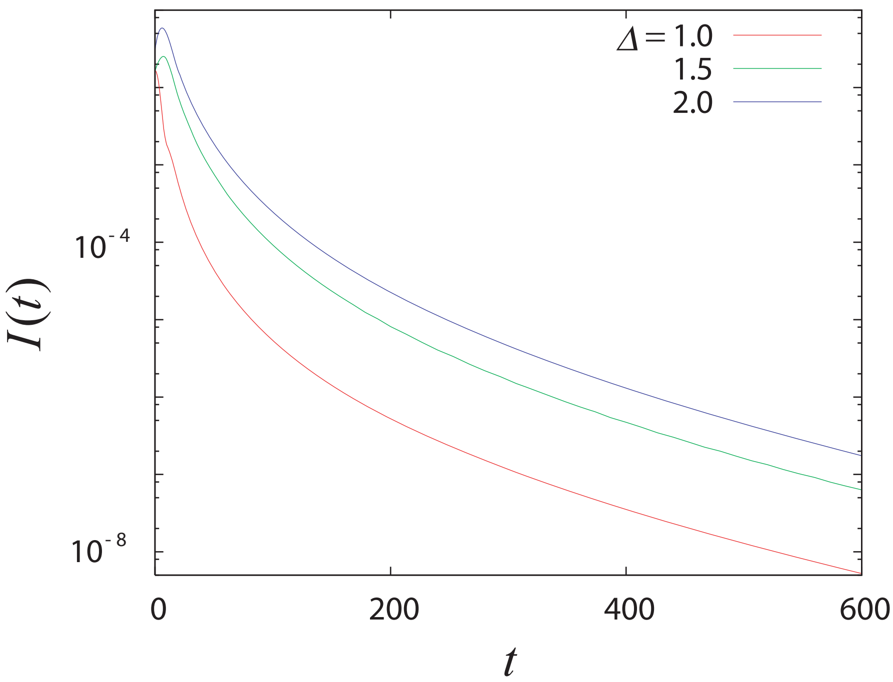

図 4.9: いくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する上側のバンドの共鳴励起における FID 強度の時間変化。パラメターは $c_B = 0.5$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$ である。

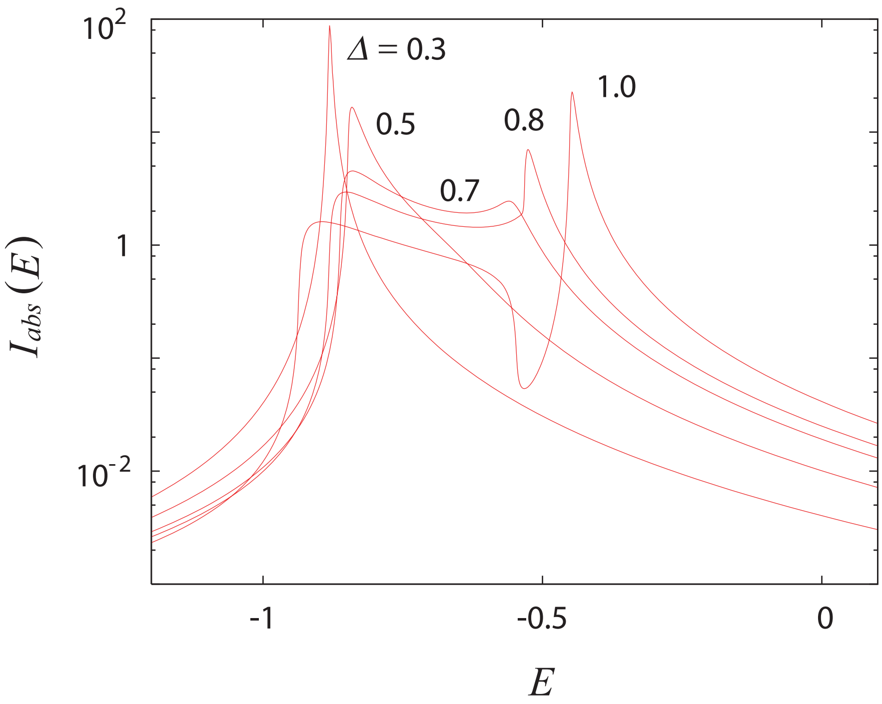

図 4.10: いくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する吸収スペクトル。パラメターは $c_B = 0.95$、$\gamma = 0.002$ である。

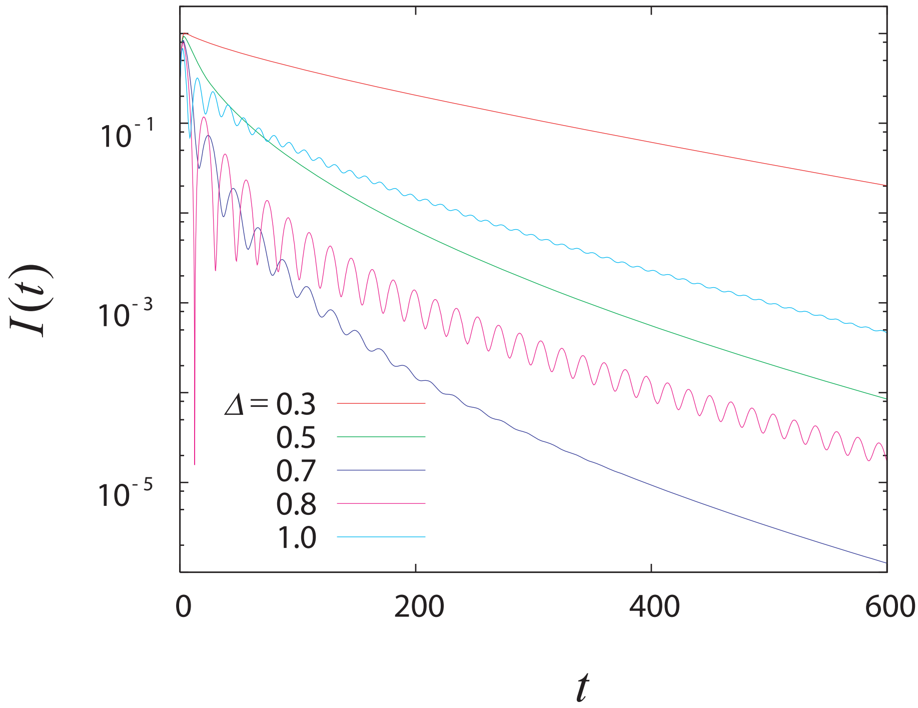

図 4.11: いくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する短パルスでの FID 強度の時間変化。パラメターは $c_B = 0.95$、$\delta = 0.7$、$\gamma = 0.002$ である。

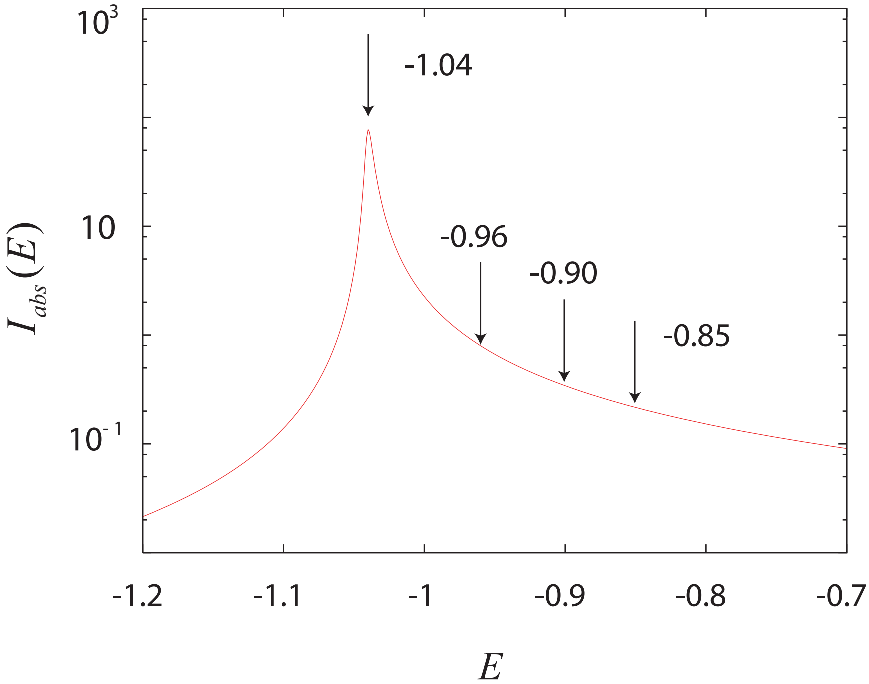

図 4.12: $c_B = 0.5$、$\mathit{\Delta} = 0.3$、 $\gamma = 0.002$ での吸収スペクトル。矢印の平均光子エネルギー $\mathit{\Omega}$ に対して FID 及び TOFWM を計算した。

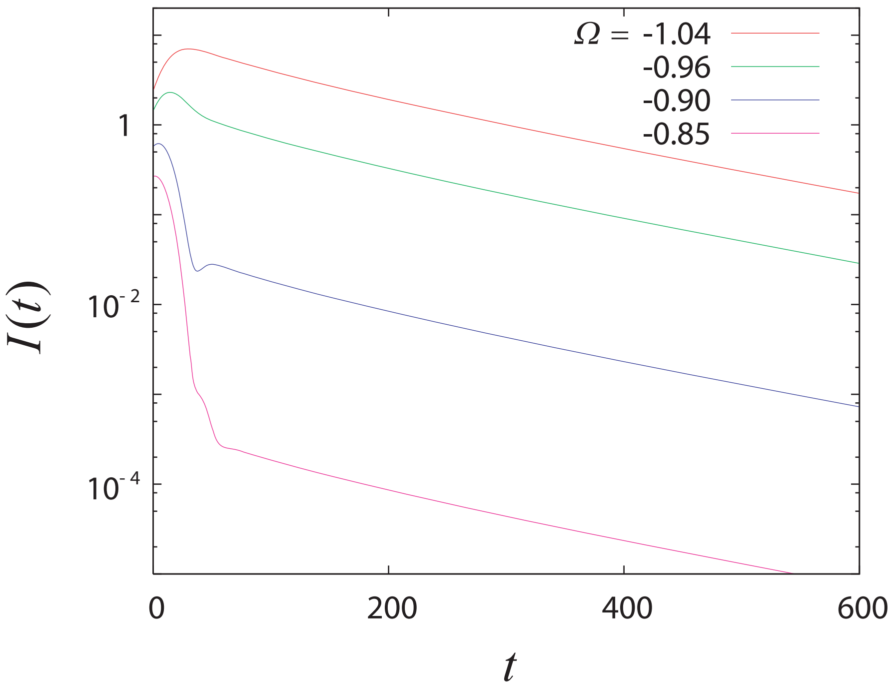

図 4.13: 非共鳴励起の場合の FID 強度の時間変化。パラメターは $c_B = 0.5$、$\Delta = 0.3$、$\delta = 0.06$、 $\gamma = 0.002$ である。

第5章　混晶中の励起子系における過渡的4光波混合

本章では混晶中の励起子系における TOFWM の解析結果を述べる。TOFWM は均一広がりと不均一広がりの関係を調べることのできる強力な手段である。広いパラメター領域に対して TOFWM を解析し、均一広がりから不均一広がりへのクロスオーバーの様相が明らかになった。

5.1　解析方法

TOFWM は上記の線形光学過程から得ることのできない有用な情報を提供する。以下において、不規則性によって引き起こされる TOFWM の信号光強度を導く。TOFWM は 3 次の統計演算子

$$\rho_I^{(3)}(t) = i\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 L_I(t_1)L_I(t_2)L_I(t_3)\rho_I(t_0) \tag{5.1}$$

に関連づけられている。対応する非線形分極は

$$\begin{aligned}
P_{\boldsymbol{k}}^{(3)}(t) &= \left\langle \sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_n} \mathrm{Tr}\left[\mu S_n^- \rho^{(3)}(t)\right] \right\rangle \\
&= N^{1/2}\mu \left\langle \mathrm{Tr}[c_{\boldsymbol{k}} e^{-iL_0 t}\rho_I^{(3)}(t)] \right\rangle \\
&= iN^{1/2}\mu \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
&\quad \times \left\langle \mathrm{Tr}\Big[c_{\boldsymbol{k}} e^{-iL_0(t-t_1)} L_{mr}(t_1) e^{-iL_0(t_1-t_2)} \right. \\
&\quad\quad \left. \times L_{mr}(t_2) e^{-iL_0(t_2-t_3)} L_{mr}(t_3) \,|0\rangle\langle 0| \Big] \right\rangle
\end{aligned} \tag{5.2}$$

によって与えられる。ここで物質は始めに基底状態 $|0\rangle$ にあると仮定されている。

完全結晶の場合、2 つの非平行な波数ベクトルを持つ励起光による過渡的 4 光波混合の信号光強度は 2 励起子状態に関係づけられていて、1 励起子状態を伴う過程は光学非線形性に寄与しない。これは完全結晶における非線形性は励起子

間相互作用、すなわち、式 (3.4) によって表される励起子演算子の非ボゾン性

$$[c_{\boldsymbol{k}}, c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'}] = \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} - 2N^{-1}\sum_{\boldsymbol{k}"} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{k}"} c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}"} \tag{5.3}$$

から生じるからである。しかしながら、本論文では式 (3.5) の右辺の第 2 項から生じる不規則性によって誘起される光学非線形性に注目している。この項は 2 次形式によって書かれているので、不規則性は 1 励起子状態のみ伴う TPGF によって表される光学非線形性に有限の寄与を与える。従って、不規則性がどのように光学非線形性を誘起するのかを見るために、完全結晶においては光学非線形性に寄与しない 1 励起子状態に着目して非線形光学分極を解析した。1 励起子状態に着目しているとしても、第 2 励起パルス前の 1 励起子状態は第 2 パルス励起後の 1 励起子状態と量子的に相関している。従って、2 つの 1 励起子状態が独立でないという意味で 2 励起子現象であり、過程は全体として非線形光学過程である。数学的に、この量子相関は式 (3.32) のようにバーテクス補正によって表される。バーテクス補正は以下で議論されるように不規則系の光学非線形過程において本質的な役割を果たす。

従って、不規則性によって誘起される 3 次の非線形分極は

$$\begin{aligned}
P^{(3)}_{\boldsymbol{k}}(t) &= iN^2|\mu|^4 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_3 \\
&\times \sum_{\boldsymbol{k}'}\sum_{\boldsymbol{k}''}\sum_{\boldsymbol{k}'''} \Big\{ E_{\boldsymbol{k}'}(t_1) E_{\boldsymbol{k}''}(t_2)^* E_{\boldsymbol{k}'''}(t_3) e^{i\Omega_{\boldsymbol{k}''}t_2 - i\Omega_{\boldsymbol{k}'}t_1 - i\Omega_{\boldsymbol{k}'''}t_3} \\
&\times \Big[\Big\langle \langle 0|\, c_{\boldsymbol{k}} e^{-iH(t-t_1)} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'} c_{\boldsymbol{k}''} e^{-iH(t_2-t_3)} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'''}\, |0\rangle \Big\rangle \\
&\qquad + \Big\langle \langle 0|\, c_{\boldsymbol{k}''} e^{iH(t_1-t_2)} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'} c_{\boldsymbol{k}} e^{-iH(t-t_3)} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'''}\, |0\rangle \Big\rangle \Big] \\
&+ E_{\boldsymbol{k}'}(t_1) E_{\boldsymbol{k}''}(t_2) E_{\boldsymbol{k}'''}(t_3)^* e^{i\Omega_{\boldsymbol{k}'''}t_3 - i\Omega_{\boldsymbol{k}'}t_1 - i\Omega_{\boldsymbol{k}''}t_2} \\
&\times \Big[\Big\langle \langle 0|\, c_{\boldsymbol{k}'''} e^{iH(t_1-t_3)} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'} c_{\boldsymbol{k}} e^{-iH(t-t_2)} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}''}\, |0\rangle \Big\rangle \\
&\qquad + \Big\langle \langle 0|\, c_{\boldsymbol{k}'''} e^{iH(t_2-t_3)} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}''} c_{\boldsymbol{k}} e^{-iH(t-t_1)} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'}\, |0\rangle \Big\rangle \Big] \Big\}
\end{aligned} \tag{5.4}$$

によって与えられる。ここで 2 つのパルス励起によって引き起こされる過渡的光学過程を考える。2 つのパルスが時間的に重ならないほど十分に離れている場合、式 (5.4) の最初の $[\cdots]$ からの寄与は無視することができ、残る項は

$$\begin{aligned}
P^{(3)}_{\boldsymbol{k}_3}(t) &= iN^2|\mu|^4 \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t} dt_2 \int_{-\infty}^{t} dt_2'\; E(t_1)^* E(t_2-\tau_s) E(t_2'-\tau_s) \\
&\times e^{i\Omega_1 t_1} e^{-i\Omega_2(t_2+t_2')} \Big\langle \langle 0|\, c_{\boldsymbol{k}_1} e^{i(H+i\gamma)(t_2-t_1)} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}_2} c_{\boldsymbol{k}_3} e^{-i(H-i\gamma)(t-t_2')} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}_2}\, |0\rangle \Big\rangle
\end{aligned} \tag{5.5}$$

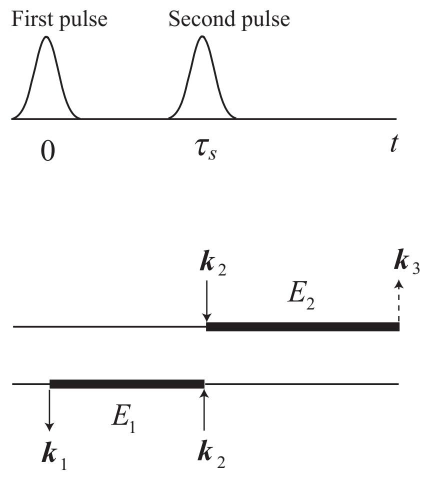

図 5.1: 式 (5.6) の概念図。細線と太線は真空状態と 1 励起子状態に対応している。矢印は物質輻射相互作用と信号光を表している。

のようにまとめることができる。ここで以前のように減衰定数 γ を含めている。$\boldsymbol{k}$ と Ω の添え字 1 と 2 は第 1、2 励起パルスにそれぞれ対応しており、$\boldsymbol{k}_3 = 2\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1$ は信号光の波数ベクトルである。$E(t)$ は励起パルスの包絡線関数、τ_s はパルス間隔である。観測時間が第 2 パルスから十分離れているとき、信号光強度は

$$\begin{aligned} I^{(3)}(t) &= \left|P^{(3)}_{\boldsymbol{k}_3}(t)\right|^2 \\ &= (2\pi)^{-4}|\mu|^8 \left| \int_{-\infty}^{\infty} dE_1 \int_{-\infty}^{\infty} dE_2 \; e^{-iE_2(t-\tau_s)} e^{iE_1\tau_s} \right. \\ &\quad \times \tilde{E}(E_2 - \Omega_2)\tilde{E}(E_1 - \Omega_2)\tilde{E}(E_1 - \Omega_1)^* \\ &\quad \left. \times N^2 \langle 0| \, c_{\boldsymbol{k}_1} K \left(E_1 - i\gamma, E_2 + i\gamma, c^\dagger_{\boldsymbol{k}_2} c_{\boldsymbol{k}_3} \right) c^\dagger_{\boldsymbol{k}_2} \, |0\rangle \right|^2 \end{aligned} \tag{5.6}$$

のように得られる。式 (5.6) において、K は TPGF であり、上述したように任意の C に対して

$$K(z_1, z_2, C) = \left\langle (z_1 - H)^{-1} \, C \, (z_2 - H)^{-1} \right\rangle \tag{5.7}$$

$$= \bar{G}(z_1)\bar{G}(z_2) + \bar{G}(z_1)\Gamma(z_1, z_2, C)\bar{G}(z_2) \tag{5.8}$$

ように書かれる。$\langle \cdots \rangle$ は上記と同様に配置平均を示す。式 (5.6) は図 5.1 のように概念図を使って表すことができる。ここで時間は左から右に進み、細線と太線はそれぞれ真空状態と 1 励起子状態を示している。上述のようにバーテクス補正 $K(E_1 - i\gamma, E_2 + i\gamma, c^\dagger_{\boldsymbol{k}_2} c_{\boldsymbol{k}_3})$ は第 2 パルス励起前のエネルギー E_1 の励起子状態と第 2 パルス励起後のエネルギー E_2 の状態との量子相関を表す。従って、

バーテクス補正は信号光強度の τ_s 依存性に直接反映される。第 2 パルス励起前後の量子相関が弱い場合、第 2 パルス後の状態は第 2 パルス前の状態に依存せず、信号光強度は $t-\tau_s$ の関数となる。一方、相関が強い場合、後述するように第 2 パルス後の状態は第 2 パルス前の状態の影響を受け、$2\tau_s$ にフォトンエコーが現れる。

CPA を用いると TPGF は上記のように式 (3.47) から

$$\begin{aligned}&\left\langle \boldsymbol{k}_1 \left| K\left(z_1, z_2, c^\dagger_{\boldsymbol{k}_2} c_{\boldsymbol{k}_3}\right) \right| \boldsymbol{k}_2 \right\rangle \\ &= \bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_2)\delta_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\delta_{\boldsymbol{k}_2,\boldsymbol{k}_3} \\ &+ \zeta_{\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2}(z_1,z_2)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_2)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_3}(z_2)\end{aligned} \tag{5.9}$$

と表される。ここで式 (5.9) の第 2 項は $\boldsymbol{k}_3 = 2\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1$ に対してのみ消えない値を持つ。選択的に TOFWM の過程を得るために、2 つの伝播方向が非平行な励起光を用いる。その場合、上記の式の第 1 項は 0 になり、

$$\begin{aligned}&\left\langle \boldsymbol{k}_1 \left| K\left(z_1, z_2, c^\dagger_{\boldsymbol{k}_2} c_{\boldsymbol{k}_3}\right) \right| \boldsymbol{k}_2 \right\rangle \\ &= \zeta_{\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2}(z_1,z_2)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_2)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_3}(z_2) &(5.10)\\ &= \frac{N^{-1}\bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_2)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_1)\bar{G}_{\boldsymbol{k}_3}(z_2)}{t_2(z_1,z_2)^{-1} + F(z_1)F(z_2) + \dfrac{F(z_1)-F(z_2)}{z_1 - z_2 - \Sigma(z_1) + \Sigma(z_2)}} &(5.11)\end{aligned}$$

が得られる。ここで光子の波数ベクトルは十分小さいので、式 (3.42) の右辺の $\boldsymbol{q}$ は 0 に置き換えられ

$$A_{\boldsymbol{q}}(z_1,z_2) = -\frac{F(z_1)-F(z_2)}{z_1 - z_2 - \Sigma(z_1) + \Sigma(z_2)} \tag{5.12}$$

となることを用いている。また

$$\begin{aligned}t_2(z_1,z_2) &= \langle t_n(z_1)t_n(z_2)\rangle \\ &= \frac{c_A}{[\tilde{\nu}_A(z_1)^{-1} - F(z_1)][\tilde{\nu}_A(z_2)^{-1} - F(z_2)]} \\ &\quad + \frac{c_B}{[\tilde{\nu}_B(z_1)^{-1} - F(z_1)][\tilde{\nu}_B(z_2)^{-1} - F(z_2)]} \\ &= \frac{c_A/c_B}{[\tilde{\nu}_A(z_1)^{-1} - F(z_1)][\tilde{\nu}_A(z_2)^{-1} - F(z_2)]}\end{aligned} \tag{5.13}$$

である。式 (5.13) の最後の式は式 (3.26) から得られる。ハバードの状態密度式 (3.28) の場合、$B=1$ として関係式

$$z - \bar{\varepsilon} - \Sigma(z) = \frac{1}{F(z)} + \frac{F(z)}{4} \tag{5.14}$$

が式 (3.21) と (3.29) から得られる。従って、TPGF は

$$\left\langle \boldsymbol{k}_1 \left| K\left(z_1, z_2, c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}_2} c_{\boldsymbol{k}_3}\right) \right| \boldsymbol{k}_2 \right\rangle = \frac{N^{-1} \bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(z_1) \bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_2) \bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(z_1) \bar{G}_{\boldsymbol{k}_3}(z_2)}{t_2(z_1, z_2)^{-1} + \dfrac{F(z_1)^2 F(z_2)^2}{F(z_1)F(z_2) - 4}} \tag{5.15}$$

となる。式 (5.6) と (5.15) から、信号光強度

$$\begin{aligned} I^{(3)}(t) = (2\pi)^{-4} N^2 |\mu|^8 \Bigg| & \int_{-\infty}^{\infty} dE_1 \int_{-\infty}^{\infty} dE_2 \; e^{-iE_2(t-\tau_s)} e^{iE_1\tau_s} \\ & \times \tilde{E}(E_2 - \Omega_2) \tilde{E}(E_1 - \Omega_2) \tilde{E}(E_1 - \Omega_1)^* \\ & \times \frac{\bar{G}_{\boldsymbol{k}_1}(E_1 - i\gamma) \bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(E_2 + i\gamma) \bar{G}_{\boldsymbol{k}_2}(E_1 - i\gamma) \bar{G}_{\boldsymbol{k}_3}(E_2 + i\gamma)}{t_2(E_1 - i\gamma, E_2 + i\gamma)^{-1} + \dfrac{F(E_1 - i\gamma)^2 F(E_2 + i\gamma)^2}{F(E_1 - i\gamma) F(E_2 + i\gamma) - 4}} \Bigg|^2 \end{aligned} \tag{5.16}$$

を得る。

5.2　結果と考察

以下では、縮退励起 ($\Omega = \Omega_1 = \Omega_2$) の場合における式 (5.16) の数値積分によって得られる結果を示す。励起パルスは上記と同様にガウス型を仮定した。

5.2.1　濃度への依存性

図 5.2 (77 ページ) に、図 4.3 の吸収スペクトルに対する下側のバンドの共鳴励起における信号光強度の時間変化を示す。時間は第 1 励起パルスのピーク時刻から測られている。c_B が小さい場合 ($c_B = 0.2$)、異なるパルス間隔 τ_s に対する信号光強度は第 2 励起パルスのピーク位置から測ってほぼ同じ位置にピークを持つ。これは第 2 パルス前後の量子相関が弱いという、均一広がりの特徴を示している [48]。従って、濃度が小さい場合、吸収スペクトルは均一的に広がっていることがわかる。また τ_s に従って信号光強度の波形が変化しているのは不均一性の影響である。特に τ_s が大きい領域では、フォトンエコーの兆候として $2\tau_s$ を境として減衰に変化が見られる。本論文では、励起子間相互作用すなわち励起子演算子の非ボゾン性から生じる非線形性ではなく不規則性によって誘起される光学非線形性を解析している。時間 τ_s に生成された励起子は $\boldsymbol{k}_2$ 方向の波数を持ち、波数 $2\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1$ の状態を含まない。励起子は混晶中を移動し、空間的ランダムポテンシャルによって散乱されることによって波数 $2\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1$ の状態

を得る。このことを反映して、信号光強度は 0 に近い値から緩やかに増加している。c_B が大きくなると信号光強度は $2\tau_s$ において最大になる。これは吸収スペクトルの広がりが不均一的なものに変化していることを示している。しかしながら、スペクトルの広がりの部分的な均一性を反映して、エコーに似た波形は変形している。c_B が十分大きい場合 ($c_B = 0.8$) には、第 2 パルス前後の強い量子相関を反映して対称なフォトンエコーの波形が見られる。通常のガウス分布とは異なる波形は励起子が 2 元混晶中を移動することによって生じるエネルギー分布を反映している。

図 5.3 に、図 4.3 の吸収スペクトルに対する上側のバンドの共鳴励起における信号光強度の時間変化を示す。下側のバンドと同様に、上側のバンドから見た他種原子の濃度 $c_A = 1 - c_B$ の増加とともに対称的な鋭いフォトンエコーが現れ、吸収スペクトルの広がりが不均一性を増していることがわかる。また下側のバンドの c_B と上側のバンドの $1 - c_B$ の信号光強度を比べると上側のバンドの方に強い不均一性が現れている。上側のバンドにおいてスペクトルの均一性を示す信号光強度が得られるのは $\varDelta = 1.5$ の場合 $c_B \approx 0.95$ の辺りからである。

5.2.2　バンド幅とサイトエネルギー差の比への依存性

図 5.4 に、図 4.6 の吸収スペクトルに対する共鳴励起における信号光強度の時間変化を示す。$\varDelta = 1.0$ の場合は平均光子エネルギー $\varOmega = -1.29$ での共鳴励起である。また、図 5.5 に τ_s の関数として信号光強度の時間積分値を示す。図 5.4(a) と図 5.5 から、$\varDelta = 0.1$ に対する信号光強度は $t - \tau_s$ の関数になること (ピーク時間：$t_{peak} = \tau_s + 1/\gamma$)、また時間積分強度は信号光強度の波形にほぼ等しいことがわかる。これは上記のように第 2 パルス前後の相関が弱いことを示している。従って、$\varDelta$ が小さい場合、吸収スペクトルは均一的に広がっている。$\varDelta$ が大きくなると信号光強度はより速く減衰する。結果として、図 5.4(b) のように、ピーク位置は短い時間領域にシフトし、信号光はより鋭いピークを持つ。また、大きい τ_s に対する波形は小さい τ_s に対するものと異なるが、大きい τ_s に対する信号光強度も吸収スペクトルの広がりが均一的であることを示す特徴を持っている。さらに $\varDelta$ が大きくなると図 5.4(c) のように信号光強度は $2\tau_s$ において最大になる。これは吸収スペクトルの広がりがほぼ不均一であることを示している。しかしながら、吸収スペクトルの広がりの部分的な均一性を反映して、エコーに似た波形は変形している。十分に大きい $\varDelta$ の場合には、図 5.4 (d) のようにフォトンエコー信号が現れる。フォトンエコーの波形は吸収スペクトルの形を反映しているが、これらの間の関係は、後に詳しく論じるように単純

な 2 準位系における関係とは異なる。また、時間 t 及びパルス間隔 τ_s を共に変化させたとき、信号光強度が最大値となる時間を t_{max} とすると、t_{max} は $\varDelta$ が大きくなるにつれて小さくなる。$\varDelta$ が小さいとき、第 2 パルス前後の相関は小さいとみなすことができる。従って、空間的ランダムポテンシャルによる散乱は $2\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1$ 方向の分極の緩やかな増加とその後の減衰をもたらす。$\varDelta$ が大きくなると分極は速く減衰するようになるので、t_{max} は小さくなる。さらに $\varDelta$ が大きくなると、第 2 パルス前後の相関が大きくなり、不規則性はフォトンエコーをもたらす。従って、不規則性の効果が弱い τ_s が十分小さい領域では、ピーク時間 t_{peak} での信号光強度の値は τ_s が大きくなるにつれて緩やかに増加するが、τ_s の大きい領域ではフォトンエコーが現れ、信号光強度のピークは $\exp[-2\gamma t_{peak}]$ で減衰する。$\varDelta$ が大きくなるにつれてフォトンエコーは短時間領域で現れるようになるので、t_{max} はやはり小さくなる。

図 5.5 に τ_s の関数としての時間積分強度を示す。$\varDelta$ が小さい場合、時間積分強度の τ_s 依存性は $I^{(3)}(t)$ の時間依存性にほぼ等しい。これは、上で述べたように、吸収スペクトルが均一的に広がっていることを示唆している。$\varDelta$ が大きくなると、大きい τ_s に対する時間積分強度は信号光強度の急速な減衰のため、より速く減衰する。$\varDelta$ が十分大きい場合、典型的なエコーが現れるので、積分強度は大きい τ_s に対して $\exp[-4\gamma\tau_s]$ として減衰する。これは、$\varDelta$ が大きい場合、吸収スペクトルは不均一的に広がっていることを示唆している。

以上のように $\varDelta$ が大きくなるにつれて均一的な広がりから不均一的な広がりへのクロスオーバーが見られた。これは広い範囲の $\varDelta$ に適用が可能な CPA を用いて解析がなされたことに注目する必要がある。CPA の範囲内で、アンダーソン局在を厳密に議論することはできないが、文献 [51, 75] に示されているように、励起子が局在しているかどうか評価することは可能である。$\varDelta$ が小さい場合、励起子の波動関数は十分に空間的に広がり、吸収スペクトルの広がりは均一的になる。$\varDelta$ が大きい場合、励起子の波動関数は局在し、吸収スペクトルの広がりは不均一的になる。局在領域（波動関数の空間的な広がり）は多くのサイトを含んでいるので、ただ 2 種類の原子のみ存在しているにもかかわらず、典型的なエコー信号が観測される。また TOFWM の解析によって、時間が進むにつれて励起子状態が広がった状態から局在状態へどのように変化するかを議論することができる。

図 5.7 に、図 5.6 の吸収スペクトルの上側のバンドの共鳴励起における信号光強度の時間変化を示す。図 5.7(a) から (c) までは吸収スペクトルのバンドが $\varDelta$ の増大に従って分離するときの信号光強度の変化である。$\varDelta = 0.8$ では $2\tau_s$ に 2 種類のピークが現れ、複雑な波形をしている。幅の広いピークは τ_s とともに

ピークの幅が広くなっているが、鋭いピークの幅は変化がない。$\Delta = 0.84$ では鋭いピークの寄与は小さくなり、幅の広いピークはより非対称な波形に変化する。$\Delta = 0.95$ では $2\tau_s$ にピークが見られるけれども、鋭いピークは τ_s が小さい領域に小さく見られる程度であり、幅の広いピークは τ_s の大きい領域では幅が大きく広がっており、ピークの位置は明瞭ではない。$\Delta = 1.5$ では、信号光強度は、吸収スペクトルの広がりが均一的であることを示す典型的な特徴を持っている。後述するように、吸収スペクトルの裾は不均一的に広がっているので、鋭いピークは下側のバンドの裾からの寄与で、幅の広いピークは上側のバンド端からの寄与と考えられる。Δ が大きくなるに従って上側のバンドの寄与が大きくなり、吸収スペクトルの広がりが均一的であることを示す特徴が現れる。吸収スペクトルのバンドが分離するとき幅の広いピークが $2\tau_s$ に現れるのは、バンド端がはっきり現れず、吸収スペクトルの広がりが不均一性をまだ保っているからと考えられる。このように濃度 c_B が大きい場合に Δ に従ってバンドの分離が起こるとき、上側のバンドにおいて吸収スペクトルの広がりは非常にすばやく不均一的から均一的広がりに変化する。そしてバンドが分離した後は均一的な性質が緩やかに増していく。c_B が小さい場合では上側のバンドにおいて Δ の大きさにかかわらずフォトンエコーが現れるため、吸収スペクトルはその領域で不均一的に広がっていることがわかる。

5.2.3　非共鳴エネルギーへの依存性

図 5.8 に、図 4.12 の吸収スペクトルにおいていくつかの矢印で示した励起パルスの平均光子エネルギーに対する信号光強度の時間変化を示す。図 5.8(a) に、Δ が比較的小さい場合 ($\Delta = 0.3$) の共鳴励起に対する信号光強度の時間変化を示す。異なる τ_s に対する信号光強度は第 2 励起パルスのピーク位置から測ってほぼ同じ位置にピークを持つ。これは上で議論したように吸収スペクトルの中心部分は均一的に広がっていることを示している。図 5.8(b) に非共鳴 ($\Omega = -0.96$) の場合の信号光強度を示す。フォトンエコーの兆候が見られ、正の方向に非共鳴になるとともに、吸収スペクトルの不均一性が大きくなっていることがわかる。第 1 パルスによって作られた励起子は第 2 パルス以後でもその記憶を保っているため、フォトンエコーが現れる。この記憶効果は短い時間領域において、さらに強いので、エコーはより短い τ_s においてはっきり見出される。さらに非共鳴 ($\Omega = -0.9$) にすると図 5.8(c) に示すように興味深い信号光が見られた。均一広がりに関連づけられたゆっくり変化する信号と不均一広がりに関連づけられた振動的なエコー信号が重畳された信号光強度が現れている。この振動周

期は吸収スペクトルのピークと平均励起光子エネルギーの差に対応している。この振動的な振る舞いは単なる量子ビートではなく、不規則系に固有の特徴である。第 1 章で述べたナフタレン $h_8 - \beta d_1$ 混晶では、サイトエネルギー差が $\Delta \sim 21\mathrm{cm}^{-1}$ [49] なので、このような特徴的な信号光強度が観測されることが期待される。図 5.8(d) に十分に非共鳴な励起 ($\Omega = -0.85$) に対する信号光強度を示す。典型的なフォトンエコーが見られ、吸収スペクトルの右側の裾は不均一的に広がっていることが示唆されている。吸収スペクトルの非共鳴領域では、吸収スペクトルの中心部分とは異なり、高次の仮想的な散乱過程が支配的である。Δ が小さい場合でも、この強い散乱効果よって第 2 パルス前後に量子相関が働くため、フォトンエコーが現れると考えられる。一般には、不可逆的緩和によって吸収スペクトルはローレンツ型となるので、不規則系に限らず、ローレンツ型からずれてくる吸収スペクトルの裾では、スペクトルの広がりは部分的な可逆性と関係している。また、このエコー信号は、ガウス分布ではなく 2 つのサイトエネルギーを持つ 2 元混晶において現れていることに注目する必要がある。上述のように局在状態の場合でも局在領域は多くのサイトを含んでいる。従って、2 元混晶での量子状態は、2 種類の原子にもかかわらず、局在領域内の原子配置に応じた様々な状態の集まりとなり、フォトンエコーが見られる。また、フォトンエコーの波形は励起パルスの波形を反映してガウス形である。

図 5.10 に、図 5.9 の吸収スペクトル ($\Delta = 1.0$) においていくつかの矢印で示した励起パルスの平均光子エネルギーに対する信号光強度の時間変化を示す。共鳴励起と十分に非共鳴励起の場合には、上述したようにそれぞれの場合でのエネルギー分布に対応した波形を持つフォトンエコーが得られる。中間領域では、図 5.10(b) および (c) のように、$2\tau_s$ に吸収スペクトルのピーク付近の不均一広がりによる幅の広いエコー信号と、吸収スペクトルの裾付近の不均一広がりによる振動的なエコー信号が重畳された信号光強度が現れている。図 5.10(b) では非共鳴エネルギーを 0.39 としており、図 5.8(c) の 0.14 より大きいので、振動周期は図 5.8 の場合と比べて短くなっている。

5.2.4　励起パルス幅への依存性

これまでの結果から吸収スペクトルの裾は不均一的に広がっていることがわかった。一方、スペクトルのピーク付近では濃度やサイトエネルギー差の大きさに応じて均一的な広がりから不均一的な広がりへのクロスオーバーが見られた。そのため共鳴励起の場合に励起パルスのスペクトル幅 δ を小さくすると、吸収スペクトルの広がりが不均一的から均一的に変化することが考えられる。そこ

で長パルスの場合でも 2 つの励起パルスが重ならないように十分に大きい τ_s の領域で励起パルス幅を変化させて信号光強度を比較した。図 5.11 は、図 5.9 の吸収スペクトルにおける $\Omega = -1.29$ での共鳴励起に対する信号光強度である。図 5.11(a) は十分に短パルスの場合の信号光強度で、上述したようにフォトンエコーが見られる。τ_s が大きい領域でフォトンエコーが小さくなるのは時間が経過するほど過去の記憶が失われるからである。図 5.11(b) に吸収スペクトルのピークと同程度の広がりを持つ励起パルスにおける信号光強度を示す。実際に意味のあるデータは第 2 パルスと重ならない $t - \tau_s > 200$ の領域のものである。ピーク時間は $t \approx 2\tau_s - 150$ なので、時間積分強度はほぼ $\exp[-4\gamma\tau_s]$ で減衰する。従って、不均一的な広がりを持つ吸収スペクトルのピーク付近は十分狭い領域を考慮した場合でも不均一的に広がっている。ピーク時間が $2\tau_s$ より前にずれているのはスペクトル幅の小さい励起パルスを用いた影響でエコー信号の幅が広くなっているからである。

非共鳴励起における δ への信号光強度の依存性は、励起されるエネルギー領域に吸収スペクトルのピークが含まれる場合、その領域から吸収ピークが十分離れている場合、中間の場合に応じて Ω 依存性と同様の振る舞いをする。

5.2.5　減衰定数への依存性

TOFWM は吸収スペクトルの均一広がりと不均一広がりを区別することができる。従って、均一性を表す減衰定数 γ の影響を少なからず受けると考えられる。図 5.13 に、図 5.12 の吸収スペクトルに対する共鳴励起における信号光強度を示す。$\gamma = 0.002$ では図 5.13(a) のように信号光強度は吸収スペクトルが均一的に広がっていることを示している。図 5.13(b) に $\gamma = 10^{-4}$ での信号光強度を示す。長時間領域では非常に幅の広い対称的なフォトンエコーが現れる。$\gamma = 0.002$ の場合のエコー信号に比べてピークの幅が広いのは γ が小さいことと同時に $\Delta = 0.5$ における自己エネルギーが小さいからである。また対称的な波形は、γ が小さいため時間が経過したとき過去の記憶が失われにくいことに起因していると推量される。短時間領域ではフォトンエコーではない波形が現れている。これは短時間のために励起子が空間的ランダムポテンシャルによって十分に散乱されなかったためと考えられる。このように TOFWM は強く γ に依存することがわかった。これは $\exp[2\gamma t]$ を掛けることによって補正された FID が γ の値にかかわらず一致することと対照的である。上述した長時間領域でフォトンエコーが顕著になる現象は第 2.3 節で述べた熱浴の場合とは対照的であり、不規則系における特徴的なものである。

5.2.6　FID と TOFWM の関係

図 5.14 に TOFWM に対する信号光強度を単一励起パルスによる自己誘導減衰 (FID) とともに示す。ここで γ は、不規則系に固有のフォトンエコー信号を調べるために十分小さく設定した。対応する吸収スペクトルは図 5.12 の $\gamma = 10^{-4}$ に対する吸収スペクトルである。図 5.14 は FID はフォトンエコー信号に比べて著しく速く減衰することを示している。これは短パルス極限で FID が式 (4.15) から

$$I^{(1)}(t) \approx \left| \int_{-\infty}^{\infty} dE \; e^{-iEt} \bar{G}_{\boldsymbol{k}=0}(E + i\gamma) \right|^2 \tag{5.17}$$

と表されるのに対して、典型的なフォトンエコー信号は、

$$I^{(3)}(t) \approx \left| \int_{-\infty}^{\infty} dE \; e^{-iE(t-2\tau_s)} \left| \bar{G}_{\boldsymbol{k}=0}(E + i\gamma) \right|^4 \right|^2 \tag{5.18}$$

と与えられるからである（付録 B）。通常の不均一広がりを持った 2 準位系の場合、FID とフォトンエコーは同じ波形である。なぜなら、短パルス極限の場合、これらの波形は不均一広がりによる吸収スペクトルの形によって決定されるからである。しかしながら、不規則系の場合、エコー信号の波形は上記の式で示したように ASPGF の 4 乗のエネルギー分布によって決定され、このエネルギー分布は FID に対するものとは異なる。このことは不規則系を、典型的なフォトンエコーが現れるときでさえ、独立の 2 準位系の単純な集まりという意味での不均一広がりを持つ系とみなすことができないことを意味している。この通常とは異なるエコー波形は不規則系に固有の特徴である。

5.2.7　近似式との比較

CPA によって得られる解析的な表現は複雑なので、式 (5.16) 式を近似的に表現することを試みた。短パルス極限かつ $\Delta \ll B$ の場合、さらに自己エネルギーが一定と仮定し、信号光強度

$$\begin{aligned} I^{(3)}(t) \approx \Bigg| &\left(|t - 2\tau_s| + \frac{1}{\mathrm{Im}\,\Sigma} \right) e^{-\mathrm{Im}\,\Sigma |t-2\tau_s| - \gamma t} \\ &- \left(t + \frac{1}{\mathrm{Im}\,\Sigma} \right) e^{-(\gamma + \mathrm{Im}\,\Sigma)t} \Bigg|^2 . \end{aligned} \tag{5.19}$$

を得た（付録 B）。パラメター $\mathrm{Im}\,\Sigma$ は吸収スペクトルの広がりから決定される。図 5.15 に Δ が小さい場合 ($\Delta = 0.3$) の CPA と式 (5.19) から得られた結果を示す。どちらの結果も吸収スペクトルの広がりが均一的であることを示して

おり、ある程度の一致が見られる。Δ が大きい場合 ($\Delta = 1.0$)、図 5.16 のように両者の結果にフォトンエコーが現れるが、CPA において信号光強度の時間変化が指数関数的とみなせる領域では両者はほとんど一致していない。このように式 (5.19) は Δ が大きくなるにつれて CPA の結果と一致しなくなる。従って、Δ が大きくなるにつれて自己エネルギーのエネルギー依存性は無視できなくなり、緩和過程において非マルコフ性が重要な役割を果たすようになることがわかる。

Δ が十分小さい極限において、式 (5.19) を用いて時間積分強度

$$I^{(3)}_{int}(\tau_s) \approx (\mathrm{Im}\,\Sigma)^2 \tau_s^2 e^{-2\gamma' \tau_s}, \tag{5.20}$$

が得られた（付録 C）。ここで γ' は小さい τ_s に対して γ、大きい τ_s に対して $\gamma + \mathrm{Im}\,\Sigma$ である。これは、Δ が小さい場合、不規則性が空間的ランダムポテンシャルから生じる励起子の位相緩和のため均一的なスペクトル広がりを誘起することを示している。また、時間積分強度は τ_s の小さい時間領域ではゆっくり増加し、τ_s の大きい時間領域では指数関数的な緩和よりゆっくり減衰する。これは図 5.5 の $\Delta = 0.05$ と 0.1 に見られる。

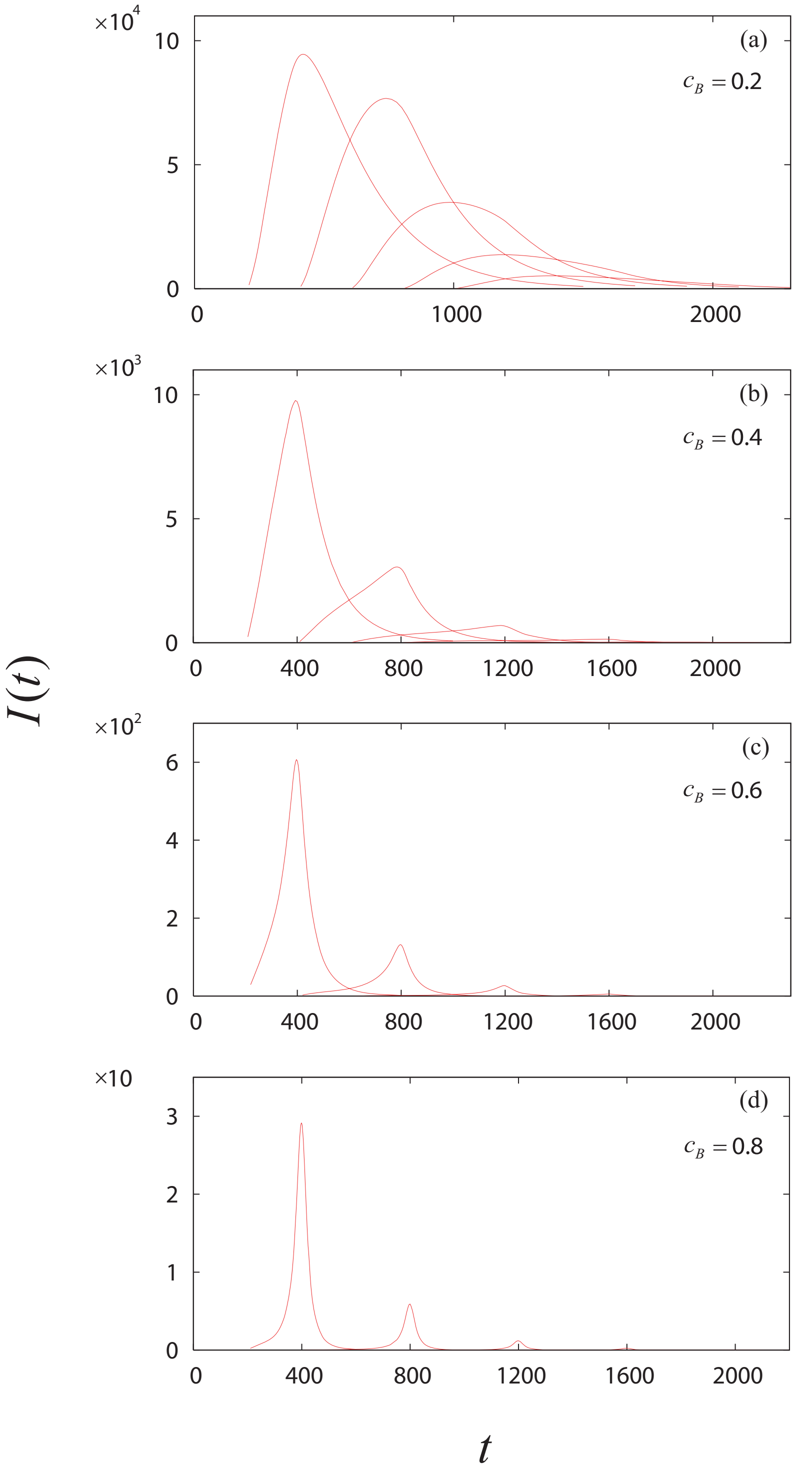

図 5.2: いくつかの濃度 c_B に対する下側のバンドの共鳴励起における TOFWM 強度の時間変化。パラメターは $\Delta = 1.5$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$、$\tau_s = 200, 400, \ldots$ である。

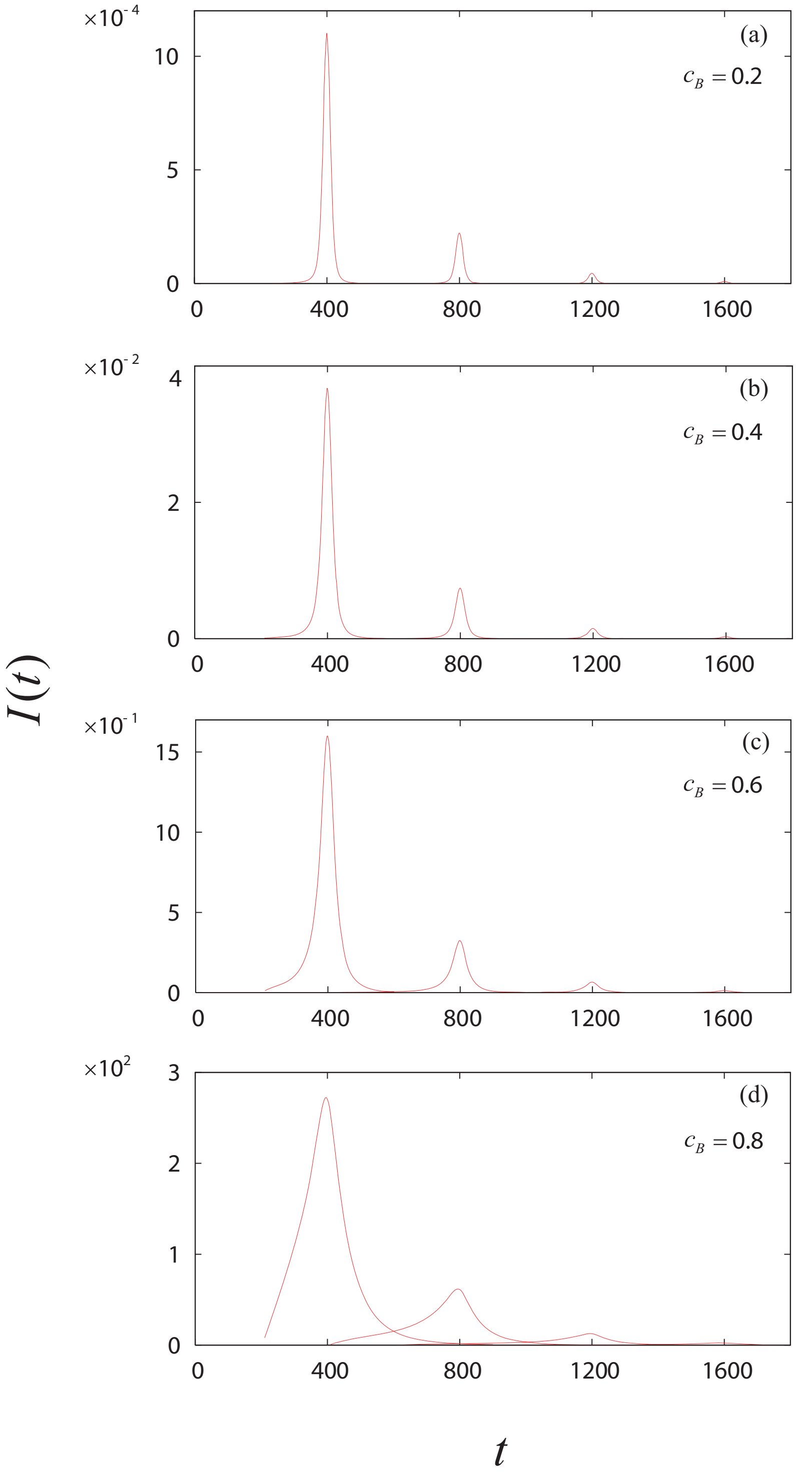

図 5.3: いくつかの濃度 c_B に対する上側のバンドの共鳴励起における TOFWM 強度の時間変化。パラメターは $\varDelta = 1.5$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$、$\tau_s = 200, 400, \ldots$ である。

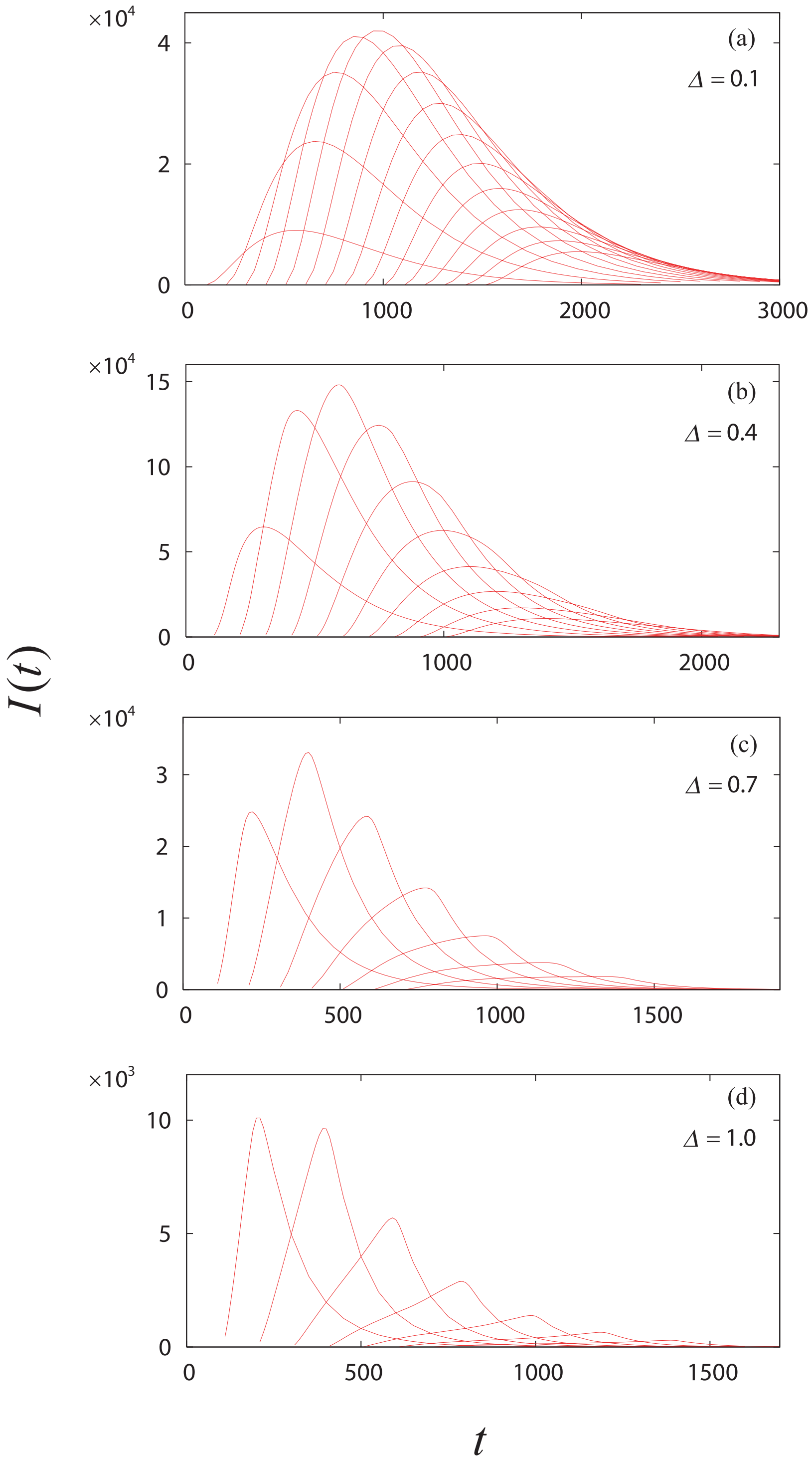

図 5.4: いくつかのサイトエネルギー差 $\varDelta$ に対する共鳴励起における TOFWM 強度の時間変化。パラメターは $c_B = 0.5$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$、$\tau_s = 100, 200, \ldots$ である。

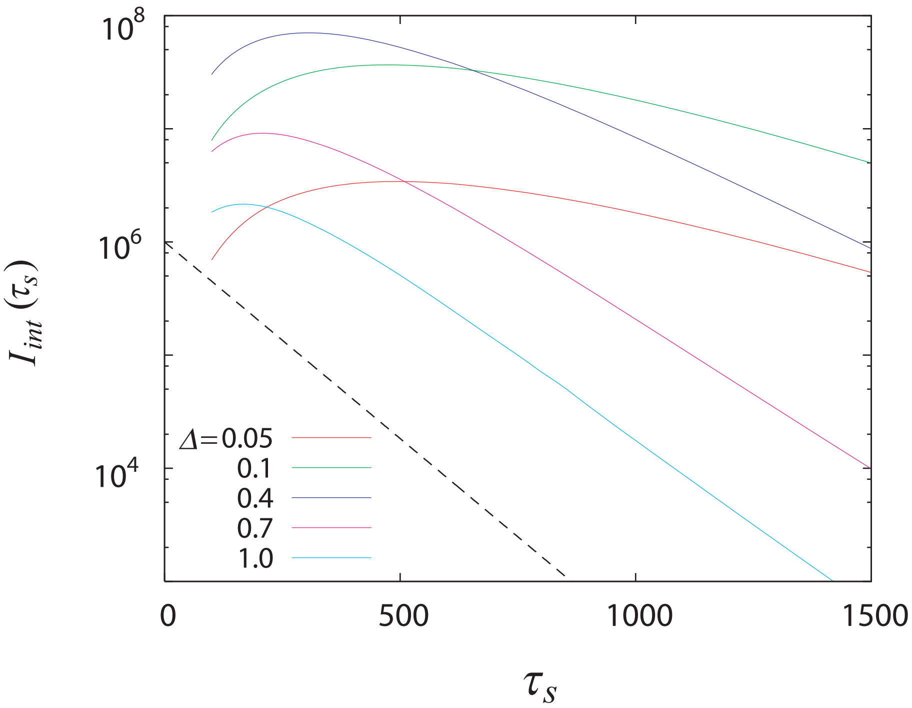

図 5.5: いくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する共鳴励起における TOFWM 強度の時間積分値。パラメターは $c_B = 0.5$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$ である。参照のための破線は $\exp[-4\gamma\tau_s]$ に比例する。

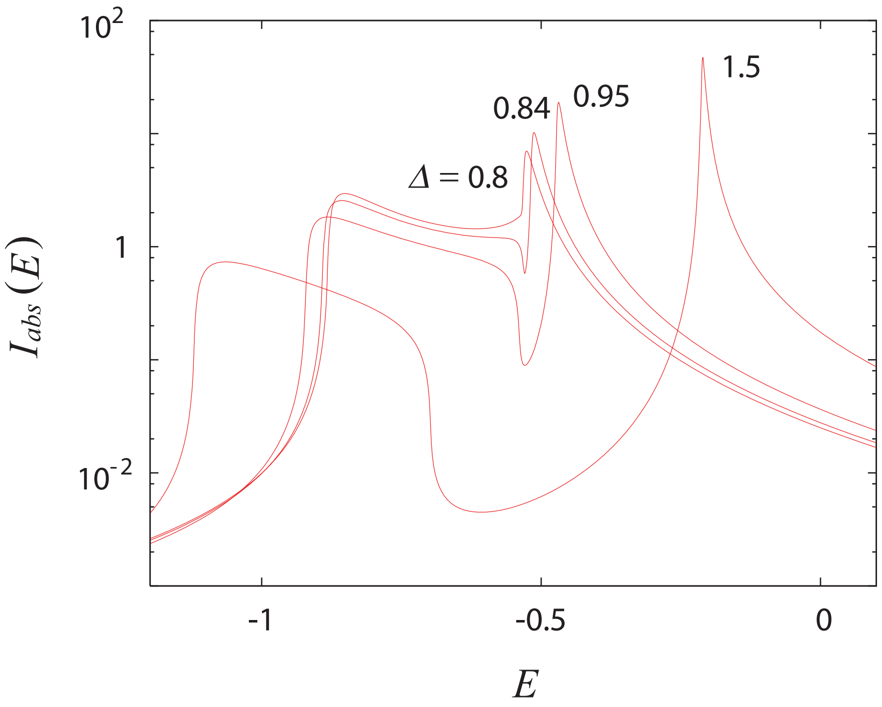

図 5.6: いくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する吸収スペクトル。パラメターは $c_B = 0.95$、$\gamma = 0.002$ である。

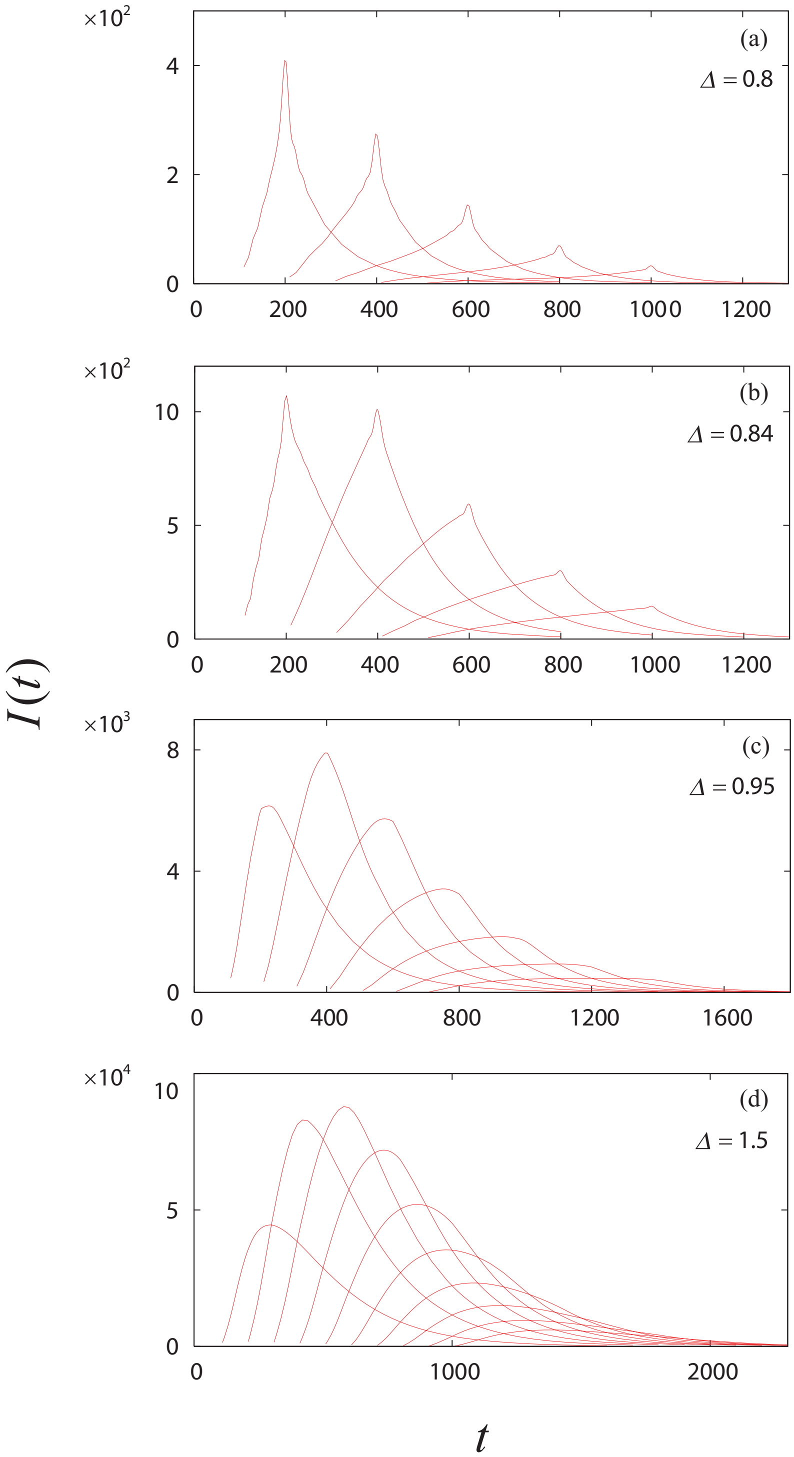

図 5.7: いくつかのサイトエネルギー差 Δ に対する上側のバンドの共鳴励起における TOFWM 強度の時間変化。パラメターは $c_B = 0.95$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$、$\tau_s = 100, 200, \ldots$ である。

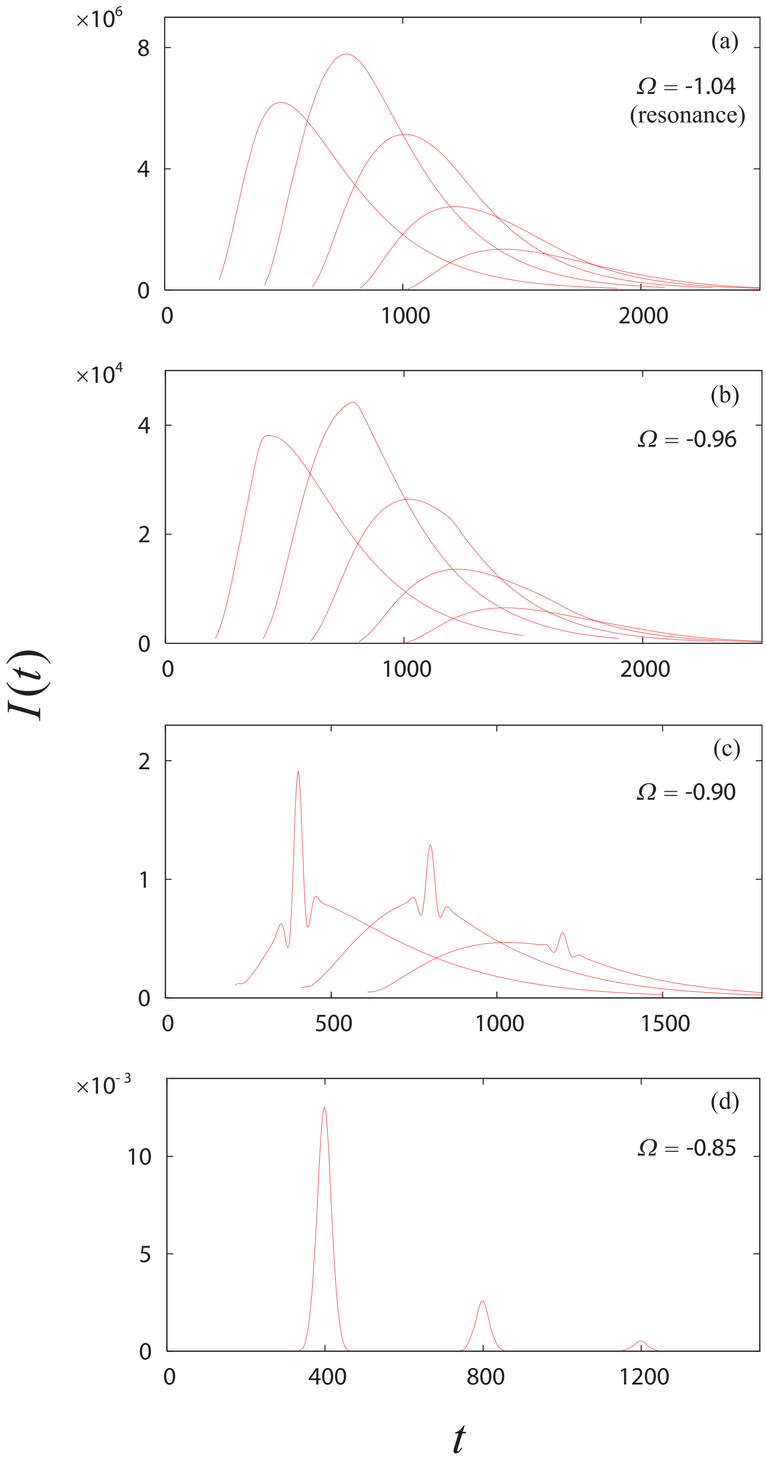

図 5.8: 非共鳴励起における TOFWM 強度の時間変化。パラメーターは $c_B = 0.5$、$\varDelta = 0.3$、$\delta = 0.06$、$\gamma = 0.002$、$\tau_s = 200, 400, \ldots$ である。

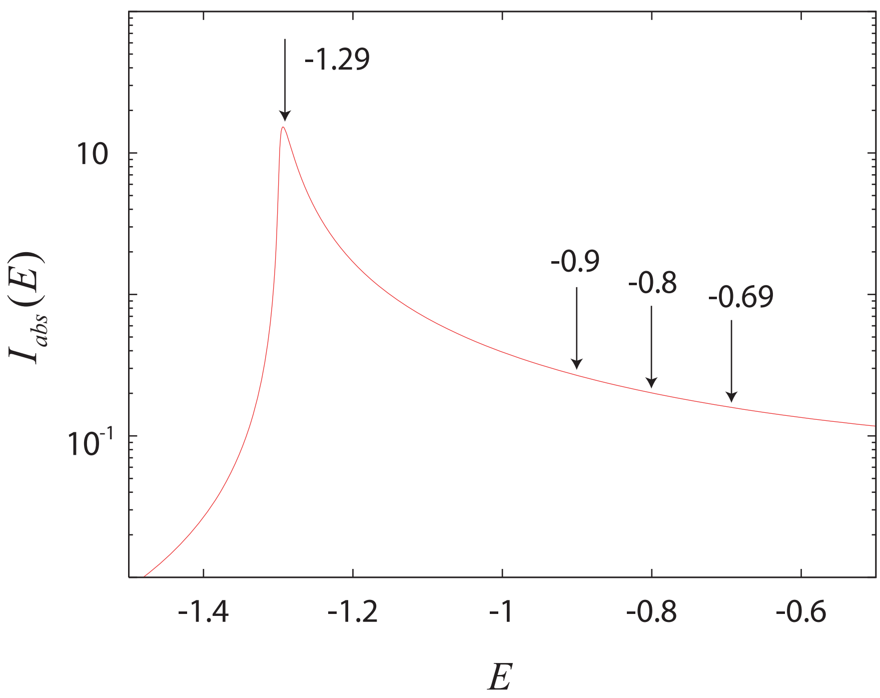

図 5.9: $c_B = 0.5$、$\mathit{\Delta} = 1.0$、$\gamma = 0.002$ での吸収スペクトル。矢印の平均光子エネルギー $\mathit{\Omega}$ に対して TOFWM を計算した。

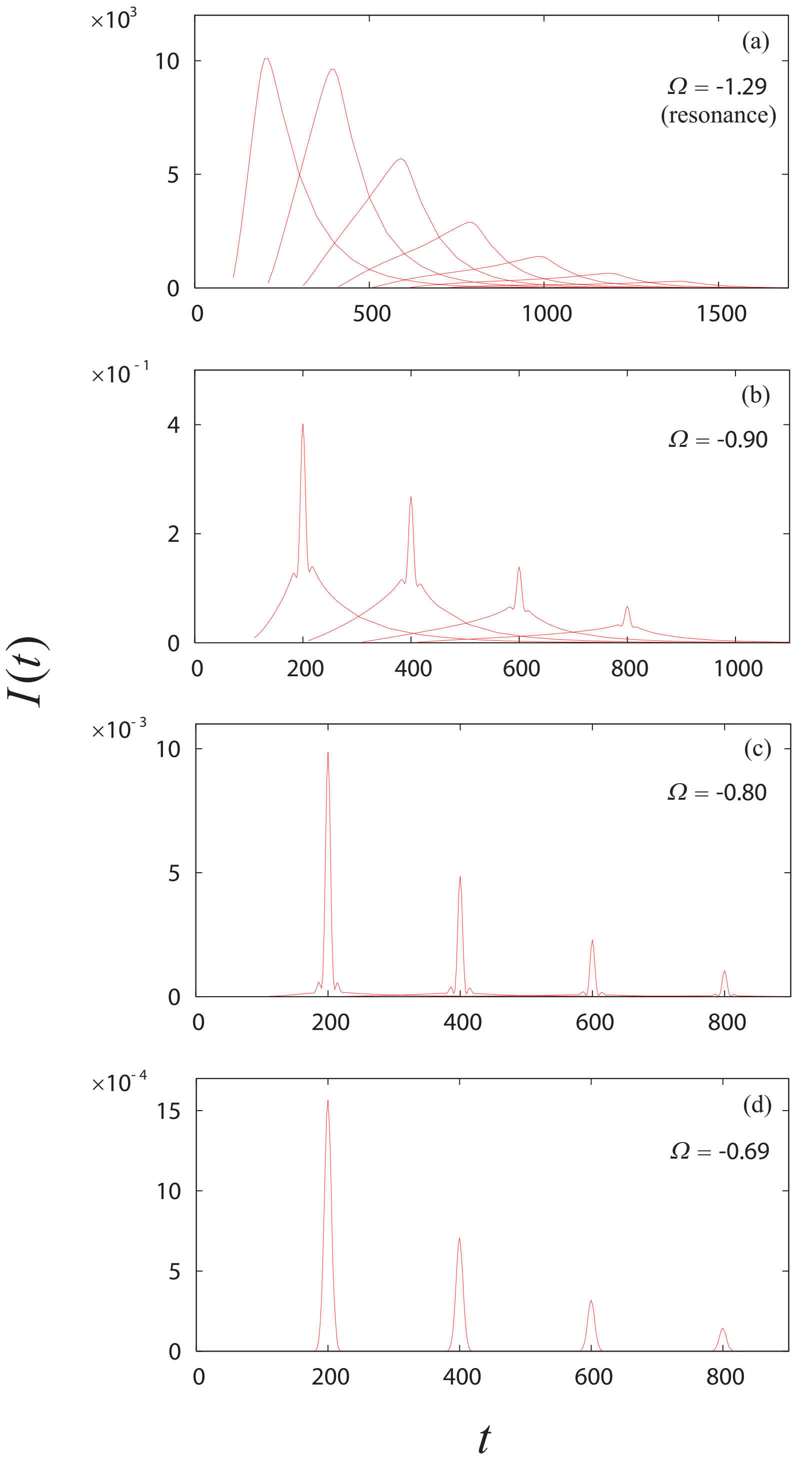

図 5.10: 非共鳴励起における TOFWM 強度の時間変化。パラメーターは $c_B = 0.5$、$\mathit{\Delta} = 1.0$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$、$\tau_s = 100, 200, \ldots$ である。

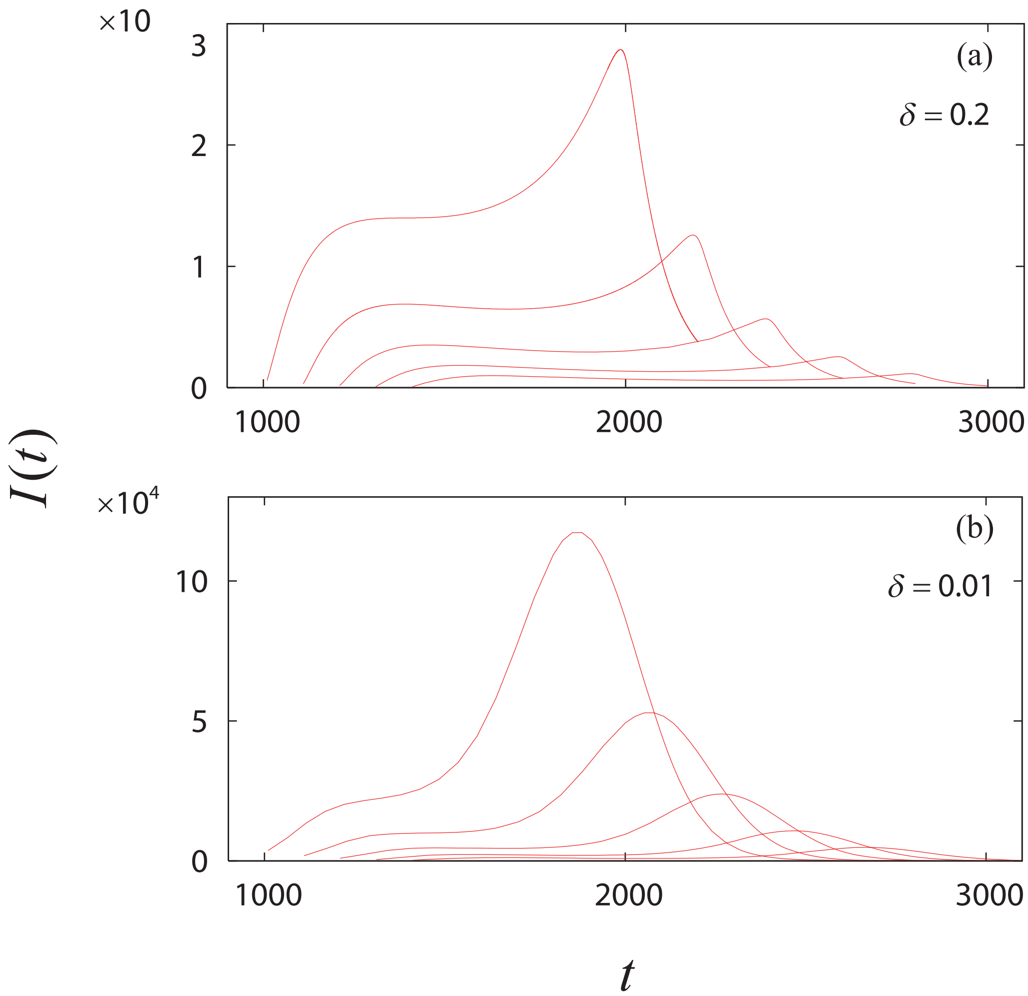

図 5.11: 異なる δ に対する共鳴励起における TOFWM 強度の時間変化。パラメターは $c_B = 0.5$、$\Delta = 1.0$、$\gamma = 0.002$、$\tau_s = 1000, 1200, \ldots$ である。

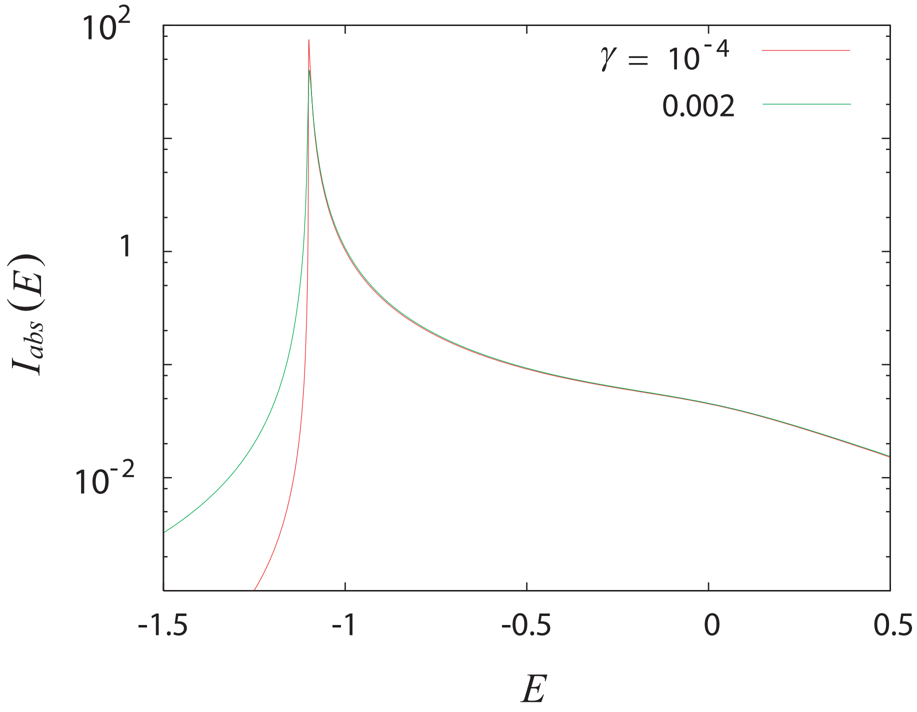

図 5.12: 異なる γ に対する吸収スペクトル。パラメーターは $c_B = 0.5$、$\varDelta = 0.5$ である。

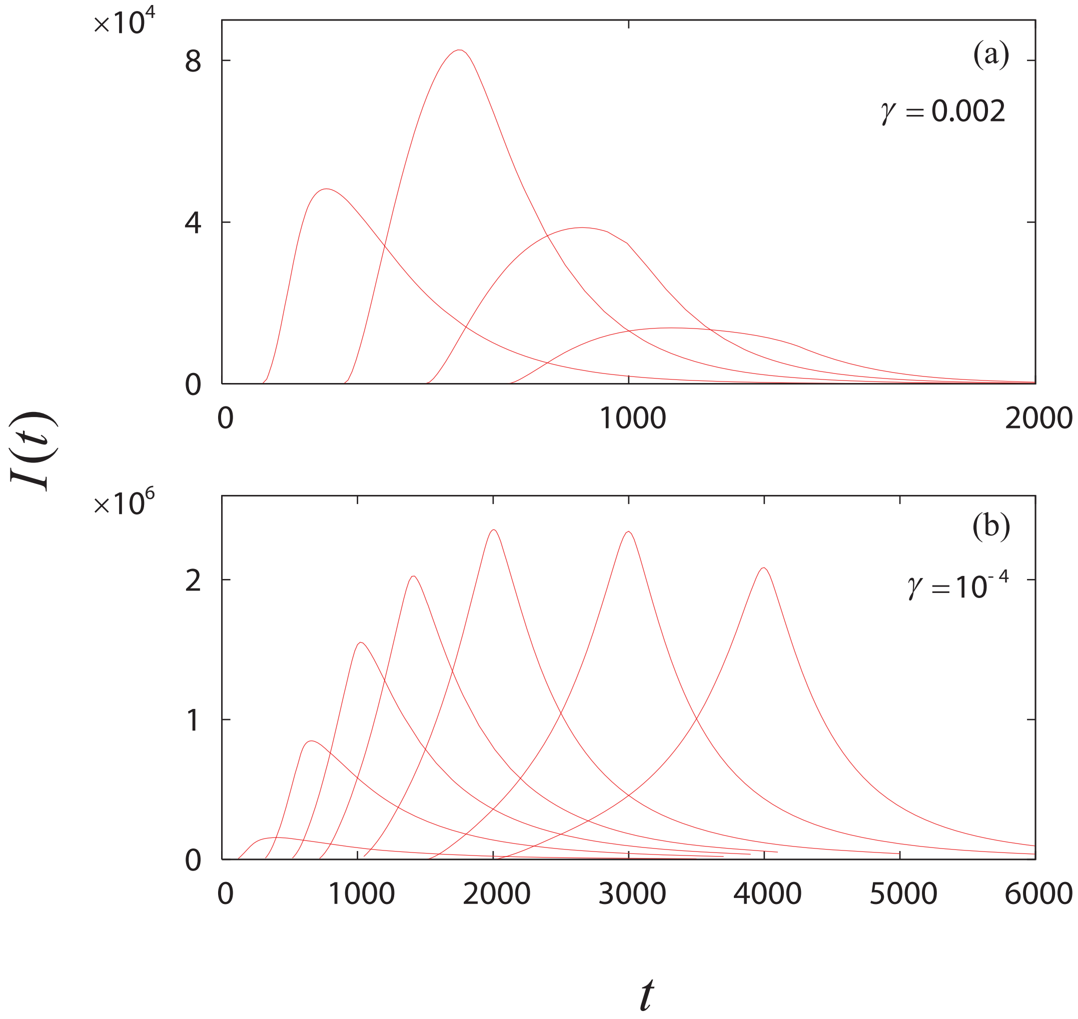

図 5.13: 異なる γ に対する共鳴励起における TOFWM 強度の時間変化。パラメターは $c_B = 0.5$、$\mathit{\Delta} = 0.5$、$\delta = 0.2$、$\tau_s = 100, 300, \ldots$ である。

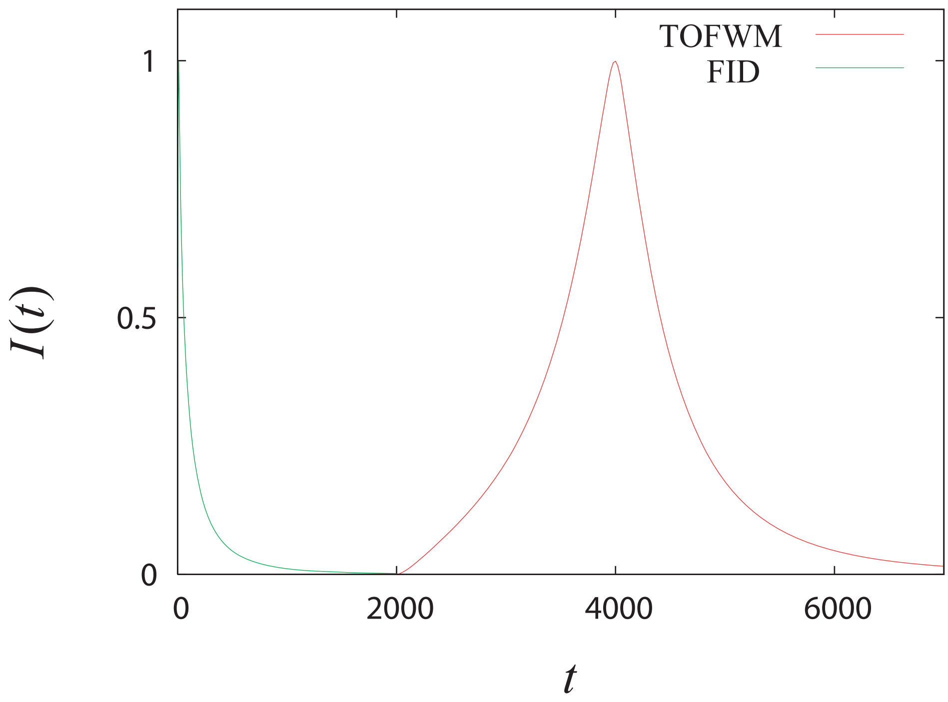

図 5.14: 共鳴励起における TOFWM と FID の信号光強度。信号光強度のピーク値は 1 に規格化されている。パラメターは $c_B = 0.5$、$\mathit{\Delta} = 0.5$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 10^{-4}$、$\tau_s = 2000$ である。

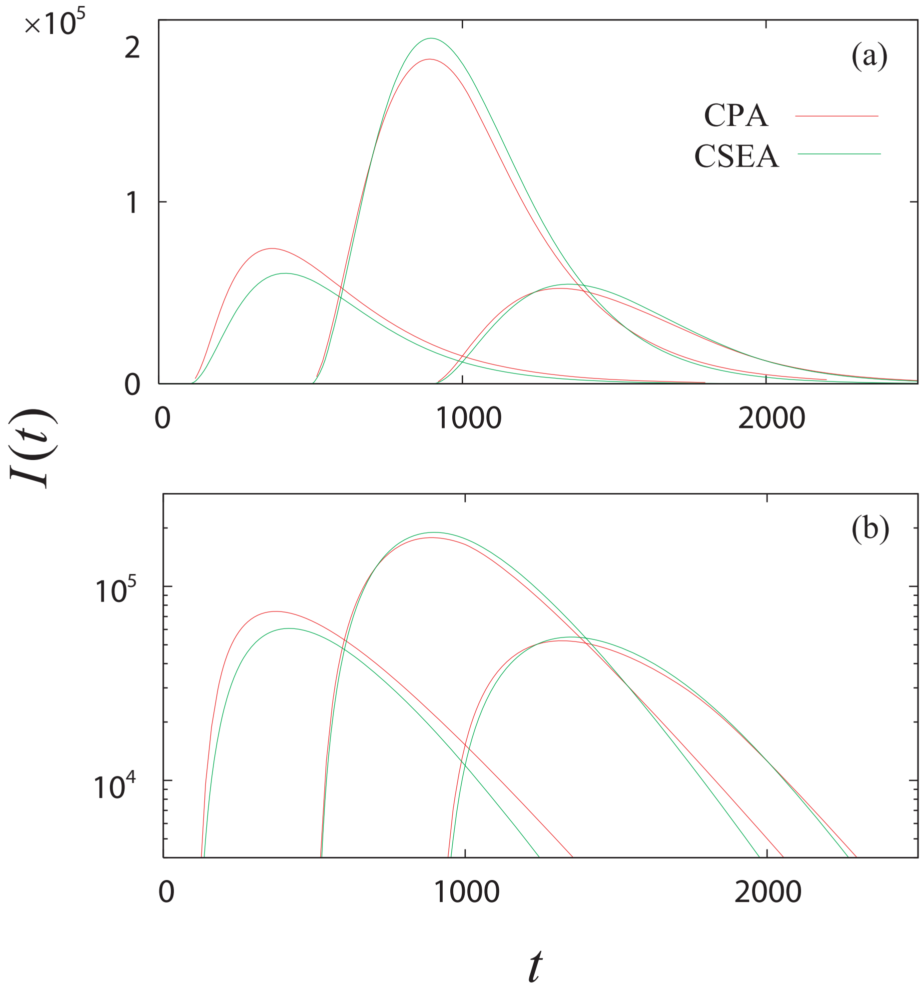

図 5.15: CPA による共鳴励起における TOFWM と自己エネルギーを一定とした近似 (CSEA) による TOFWM との比較。パラメターは $c_B = 0.5$、$\mathit{\Delta} = 0.3$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$、$\mathrm{Im}\,\mathit{\Sigma} = 0.0012$、$\tau_s = 100, 500, 900$ である。

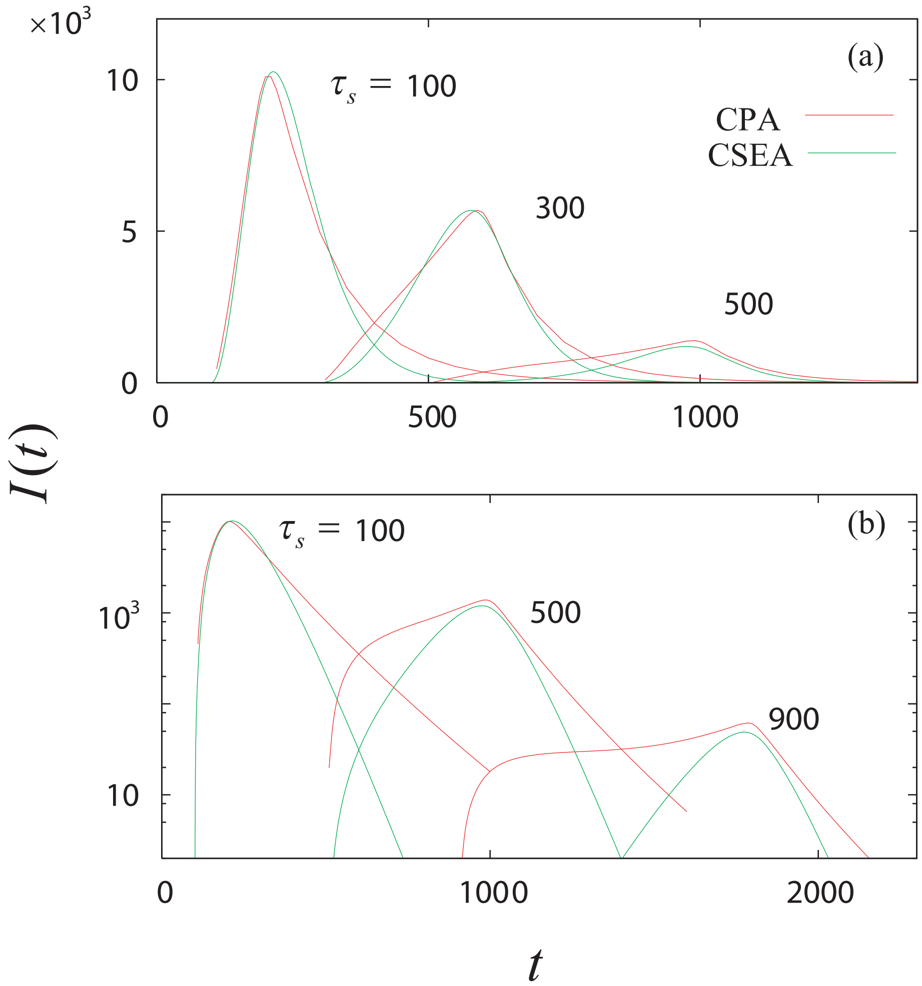

図 5.16: CPA による共鳴励起における TOFWM と自己エネルギーを一定とした近似 (CSEA) による TOFWM との比較。パラメターは $c_B = 0.5$、$\varDelta = 1.0$、$\varOmega = -1.29$、$\delta = 0.2$、$\gamma = 0.002$、$\mathrm{Im}\,\varSigma = 0.01$ である。

第6章　結論

2 元混晶中のフレンケル励起子系における不規則性によって誘起された光学非線形性を調べるために、広いパラメター領域に対して過渡的 4 光波混合 (TOFWM) を解析し、均一広がりと不均一広がりのクロスオーバーをはじめて理論的に明らかにした。

光パルス励起によるコヒーレントな光応答である自己誘導減衰 (FID) の解析において、注目するバンドから見た他種原子の濃度が大きくなるにつれて非指数関数的で速い減衰が見られた。これは結晶中の励起子が他種原子によって散乱される確率が高くなることを反映している。また、Δ/T（バンド幅 T に対するサイトエネルギー差 Δ の比率）が大きくなるにつれて、融合型の場合、及び自己主張型の下側のバンドを励起した場合には速い減衰が見られた。これは、Δ/T が大きい場合、励起子がより強く散乱される様相を定量的に示している。これに対して、自己主張型の上側のバンドでは Δ/T が大きくなるにつれてより緩やかな減衰が見られた。これはバンドが離れるに従って、下側のバンドの影響が小さくなることによる。十分に短パルスによる励起では、吸収スペクトルが自己主張型である場合、2 つのピークを反映した量子ビートが見られた。

FID や光吸収スペクトルのような線形応答では吸収スペクトルの均一広がりと不均一広がりを区別できない。そこで、吸収スペクトルの均一的広がりと不均一的広がりのクロスオーバーを調べるために TOFWM を解析した。広いパラメター領域に適用できるコヒーレントポテンシャル近似 (CPA) を用いた TOFWM の計算結果によって、融合型の場合及び自己主張型の下側のバンドでの共鳴励起において、Δ/T が大きくなるにつれて均一広がりから不均一広がりへのクロスオーバーが示された。Δ/T が小さい場合、スペクトルは均一的に広がっているとみなせ、不規則性は励起子の位相緩和を引き起こすことがわかった。また、信号光強度の初期の増加は、空間的ランダムポテンシャルによる弱い励起子散乱を反映して非常に遅い。これは不規則性により誘起された光学非線形性の特徴である。一方、Δ/T が大きい場合、典型的なフォトンエコーが現れ、不規則性が吸収スペクトルの不均一広がりを引き起こすことが示された。このフォトンエコーは不規則系内での励起子の移動から生じるもので、フォトンエコーの

波形は FID のものとは異なることが示された。これは、通常の不均一広がりを持つ系、つまり独立の2準位系の集まりにおけるフォトンエコーと FID の関係とは異なる特異なものである。Δ/T が中間的な大きさの場合、スペクトルの部分的時間反転対称性を反映して、変形したエコー信号が見られた。均一広がりから不均一広がりへのクロスオーバーは非共鳴エネルギーが増加するときにも見られた。十分に非共鳴な励起に対して典型的なフォトンエコーが見られ、光吸収スペクトルの高エネルギー側の裾は不均一的に広がっていることが示された。このほぼガウス形のエコー信号は、2つのサイトエネルギーを持つ2元混晶において現れていることに注目する必要がある。すなわち吸収スペクトルの広がりは励起子の運動によってもたらされたにもかかわらず、不均一的広がりを持つ。また、ある条件において、均一広がりによるゆっくり変化する信号と振動するフォトンエコー的な信号が重畳されて見出された。この信号はフレンケル励起子系での不規則性によって誘起される光学非線形応答に固有の特徴である。このような不規則系における吸収スペクトルの均一広がりと不均一広がりのクロスオーバーを理解する上で、TOFWM の第2パルス前後の励起子状態の量子相関が本質的な役割を果たすことが広いパラメター領域で定量的に示された。

謝辞

本研究は、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科複雑系解析学講座　相原正樹教授のご指導の下で行われました。ご指導して頂きました相原正樹教授には、不規則系のみならず物質科学全般における理論的解釈やその考察に関して、終始丁寧なご指導ならびにご鞭撻を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。大門寛教授には副指導教官として多大なるご協力を頂きました。また柳久雄教授には本論文の審査に際して貴重なご意見を頂きました。本講座の高橋聡助教授には本論文の審査も含めて貴重なご意見を頂きました。お三方に対して、深く感謝いたします。討論ならびに適切かつ貴重なご意見を頂いた本講座の稲垣剛助手、重城貴信助手に深く感謝いたします。本講座の学生および秘書の方々にも非常に多くのご協力を頂きました。ここでお礼を申し上げます。本研究の数値計算はNetNUPACのサブルーチンを用いてなされています。最後に変わらず私を支えてくれた家族に感謝します。

付 録A　バーテクス補正の近似

この付録で、式 (3.45) で定義されている ζ の近似表現を導出する。式 (3.31) において、$C = 1$ と置くと

$$
\begin{aligned}
K(z_1, z_2, 1) &= \left\langle \frac{1}{z_1 - H} 1 \frac{1}{z_2 - H} \right\rangle \\
&= -\frac{1}{z_1 - z_2} \left\langle \frac{1}{z_1 - H} - \frac{1}{z_2 - H} \right\rangle \\
&= -\frac{1}{z_1 - z_2} \left(\bar{G}(z_1) - \bar{G}(z_2) \right)
\end{aligned} \tag{A.1}
$$

となる。これはワード恒等式であり、ASPGF と TPGF の関係を表す [61]。式 (3.32) からワード恒等式の別の表現

$$
\mathit{\Gamma}(z_1, z_2, 1) = -\frac{1}{z_1 - z_2} \left(\mathit{\Sigma}(z_1) - \mathit{\Sigma}(z_2) \right) \tag{A.2}
$$

を得る。式 (3.44) から得られる

$$
\mathit{\Gamma}(z_1, z_2, 1) = \sum_{\boldsymbol{k}} \zeta \left(z_1, z_2 \right) \bar{G}_{\boldsymbol{k}}(z_1) \bar{G}_{\boldsymbol{k}}(z_2) \tag{A.3}
$$

と式 (A.2) から

$$
\zeta(z_1, z_2) = -\frac{\mathit{\Sigma}(z_1) - \mathit{\Sigma}(z_2)}{N A(z_1, z_2)(z_1 - z_2)} \tag{A.4}
$$

を得る。ここで $\zeta(z_1, z_2) = \zeta_{\boldsymbol{q}=0}(z_1, z_2)$、また

$$
\begin{aligned}
A(z_1, z_2) &= N^{-1} \sum_{\boldsymbol{k}} \bar{G}_{\boldsymbol{k}}(z_1) \bar{G}_{\boldsymbol{k}}(z_2) \\
&= -\frac{F(z_1) - F(z_2)}{z_1 - z_2 - \mathit{\Sigma}(z_1) + \mathit{\Sigma}(z_2)}
\end{aligned} \tag{A.5}
$$

である。E_1 と E_2 がほぼ等しいエネルギー領域に注目して、$\zeta(E_1 - i\gamma, E_2 + i\gamma)$ の近似表現は式 (A.4) から

$$
\begin{aligned}
&\zeta(E_1 - i\gamma, E_2 + i\gamma) \\
&\qquad \approx \frac{\mathrm{Im}\,\mathit{\Sigma}}{N \mathrm{Im}\,F} \left(1 + \frac{-2i \mathrm{Im}\,\mathit{\Sigma}}{E_1 - E_2 - 2i\gamma} \right)
\end{aligned} \tag{A.6}
$$

となる。ここで $\Sigma = \Sigma(E_1 - i\gamma)$ 及び $F = F(E_1 - i\gamma)$ である。Σ と F の E_2 依存性は十分小さい γ に対して $E_1 \approx E_2$ 領域において無視できる。

付 録B　式 (5.18) と (5.19) の導出

十分短い励起パルスの場合、式 (5.16) から

$$P^{(3)}(t) \approx (2\pi)^{-2} \iint_{-\infty}^{\infty} dE_1 dE_2\ e^{iE_1\tau_s} e^{-iE_2(t-\tau_s)} \\ \times \bar{G}_{\boldsymbol{k}=0}(E_1 - i\gamma)^2 \bar{G}_{\boldsymbol{k}=0}(E_2 + i\gamma)^2 \zeta(E_1 - i\gamma, E_2 + i\gamma) \tag{B.1}$$

となる。式 (A.6) を式 (B.1) に代入すると

$$P^{(3)}(t) \approx (2\pi)^{-2} \iint_{-\infty}^{\infty} dE_1 dE_2\ e^{iE_1\tau_s} e^{-iE_2(t-\tau_s)} \\ \times \bar{G}_{\boldsymbol{k}=0}(E_1 - i\gamma)^2 \bar{G}_{\boldsymbol{k}=0}(E_2 + i\gamma)^2 \frac{\mathrm{Im}\,\Sigma}{\mathrm{Im}\,F} \left(1 + \frac{-2i\mathrm{Im}\,\Sigma}{E_1 - E_2 - 2i\gamma}\right) \tag{B.2}$$

となる。式 (B.2) の $(E_1 - E_2 - 2i\gamma)^{-1}$ の極はフォトンエコーをもたらし、式 (5.18) を与える。さらに計算を進めるために、Σ と F を一定と仮定すると、式 (B.2) は

$$P^{(3)}(t) \approx (2\pi)^{-2} e^{-iE_0(t-2\tau_s)} \frac{\mathrm{Im}\,\Sigma}{\mathrm{Im}\,F} \iint_{-\infty}^{\infty} dE_1 dE_2\ e^{iE_1\tau_s} e^{-iE_2(t-\tau_s)} \\ \times \frac{1}{(E_1 - i\gamma_1)^2} \frac{1}{(E_2 + i\gamma_1)^2} \left(1 + \frac{-2i\mathrm{Im}\,\Sigma}{E_1 - E_2 - 2i\gamma}\right) \tag{B.3}$$

となる。ここで

$$E_0 = \bar{\varepsilon} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}=0} + \mathrm{Re}\,\Sigma, \tag{B.4}$$

$$\gamma_1 = \gamma + \mathrm{Im}\,\Sigma \tag{B.5}$$

である。次に式 (B.3) の積分を行う。式 (B.3) の第 1 項は

$$(2\pi)^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} dE_1\ e^{iE_1\tau_s} \left(E_1 - i\gamma_1\right)^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} dE_2\ e^{-iE_2(t-\tau_s)} \left(E_2 + i\gamma_1\right)^{-2} \\ = \tau_s(t - \tau_s) e^{-\gamma_1 t}. \tag{B.6}$$

となる。式 (B.3) の第 2 項を E_2 について積分すると

$$(2\pi i)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dE_1\ e^{iE_1\tau_s} (E_1 - i\gamma_1)^{-2} \left(E_1 - E_2 - 2i\gamma\right)^{-1} \\ = e^{iE_2\tau_s} e^{-2\gamma\tau_s} \left(E_2 - i\gamma_2\right)^{-2} \\ - i\tau_s e^{-\gamma_1\tau_s} \left(E_2 - i\gamma_2\right)^{-1} - e^{-\gamma_1\tau_s} (E_2 - i\gamma_2)^{-2}, \tag{B.7}$$

となる。ここで $\gamma_2 = -\gamma + \mathrm{Im}\,\Sigma$ である。$\gamma_2 > 0$ の場合、 式 (B.3) の第 2 項は

$$
\begin{aligned}
&-2i\mathrm{Im}\,\Sigma(-2\pi i)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} dE_2\ e^{-iE_2(t-\tau_s)}(E_2+i\gamma_1)^{-2} \\
&\quad\times\Big[e^{i(E_2-i\gamma_2)\tau_s}e^{-\gamma_1\tau_s}(E_2-i\gamma_2)^{-2} \\
&\quad - i\tau_s e^{-\gamma_1\tau_s}(E_2-i\gamma_2)^{-1} - e^{-\gamma_1\tau_s}(E_2-i\gamma_2)^{-2}\Big] \qquad \text{(B.8)} \\
&= \frac{1}{2\mathrm{Im}\,\Sigma}\left(|t-2\tau_s| + \frac{1}{\mathrm{Im}\,\Sigma}\right)e^{-\mathrm{Im}\,\Sigma\,|t-2\tau_s|}e^{-\gamma t} \\
&-\tau_s\left(t-\tau_s+\frac{1}{2\mathrm{Im}\,\Sigma}\right)e^{-\gamma_1 t} - \frac{1}{2\mathrm{Im}\,\Sigma}\left(t-\tau_s+\frac{1}{\mathrm{Im}\,\Sigma}\right)e^{-\gamma_1 t} \qquad \text{(B.9)}
\end{aligned}
$$

となる。式 (B.8) の被積分関数は $E_2 = i\gamma_2$ に極を持っていない。従って、γ_2 の符号にかかわらず式 (B.8) は式 (B.9) に等しい。式 (B.6) と (B.9) から

$$
\begin{aligned}
P^{(3)}(t) \approx{}& \frac{e^{-iE_0(t-2\tau_s)}}{2\,\mathrm{Im}\,F} \\
&\times\left[\left(|t-2\tau_s| + \frac{1}{\mathrm{Im}\,\Sigma}\right)e^{-\mathrm{Im}\,\Sigma|t-2\tau_s|-\gamma t} - \left(t+\frac{1}{\mathrm{Im}\,\Sigma}\right)e^{-\gamma_1 t}\right] \qquad \text{(B.10)}
\end{aligned}
$$

を得る。これは式 (5.19) を与える。

付 録C　式 (5.20) の導出

この付録で、式 (5.19) を使って Δ が十分小さい極限での時間積分強度を計算する。時間積分強度のキュムラント展開は

$$\begin{aligned}
&\ln\left[I_{int}^{(3)}(\tau_s)\right] \\
&\approx 2\ln(\mathrm{Im}\,\Sigma) + \ln\left[e^{-2\gamma\tau_s}\tau_s^2\gamma^{-3}(2\,\mathrm{Im}\,F)^{-2}\right] \\
&\quad + \left(\frac{e^{-2\gamma\tau_s}}{\gamma} + \frac{2e^{-2\gamma\tau_s}}{\gamma^2\tau_s} - \frac{2}{\gamma^2\tau_s} - 2\tau_s\right)\mathrm{Im}\,\Sigma \\
&\quad + O(\mathrm{Im}\,\Sigma)^2 \\
&= 2\ln(\tau_s\,\mathrm{Im}\,\Sigma) - 2(\gamma + \mathrm{Im}\,\Sigma)\,\tau_s + R(\tau_s)
\end{aligned} \tag{C.1}$$

となる。 $R(\tau_s)$ は Δ が十分小さい極限の場合、τ_s の増加とともに一定に近づくので、大きい τ_s に対する時間積分強度は

$$I_{int}^{(3)}(\tau_s) \approx (\mathrm{Im}\,\Sigma)^2\tau_s^2 e^{-2(\gamma+\mathrm{Im}\,\Sigma)\tau_s} \tag{C.2}$$

となる。一方、小さい τ_s に対する時間積分強度のキュムラント展開は

$$\begin{aligned}
&\ln\left[I_{int}^{(3)}(\tau_s)\right] \\
&\approx \ln\left[\tau_s^2(\mathrm{Im}\,\Sigma)^2\gamma^{-3}(2\,\mathrm{Im}\,F)^{-2}\right] \\
&\quad - \frac{3\,\mathrm{Im}\,\Sigma}{\gamma} - 2\gamma\tau_s - \frac{2}{3}\gamma\tau_s^2\,\mathrm{Im}\,\Sigma + \cdots
\end{aligned} \tag{C.3}$$

となる。これから

$$I_{int}^{(3)}(\tau_s) \approx (\mathrm{Im}\,\Sigma)^2\tau_s^2 e^{-2\gamma\tau_s} \tag{C.4}$$

となる。

参考文献

[1] S. Weiser et al., Phys. Rev. B **61**, 13088 (2000).

[2] S. Koch, T. Meier, F. Jahnke, and P. Thomas, Appl. Phys. A **71**, 511 (2000).

[3] D. G. Steel and S. T. Cundiff, Laser Phys. **12**, 1135 (2002).

[4] T. Meier et al., phys. stat. sol. (b) **238**, 537 (2003).

[5] A. Thränhardt et al., Phys. Rev. B **68**, 035316 (2002).

[6] R. Zimmermann, phys. stat. sol. (b) **173**, 129 (1992).

[7] N. Atenco-Analco, N. M. Makarov, and F. Pérez-Rodŕguez, phys. stat. sol. (c) **0**, 2921 (2003).

[8] G. Mannarini, R. Zimmermann, G. Kocherscheidt, and W. Langbein, phys. stat. sol. **238**, 494 (2003).

[9] X. Yang, T. E. Dystra, and G. D. Scholes, Phys. Rev. B **71**, 045203 (2005).

[10] D. J. Heijs, V. A. Malyshev, and J. Knoester, Phys. Rev. Lett. **95**, 177402 (2005).

[11] M. Bednarz, V. A. Malyshev, and J. Knoester, Phys. Rev. Lett. **91**, 217401 (2003).

[12] K. Ohta, M. Yang, and G. R. Fleming, J. Chem. Phys. **115**, 7609 (2001).

[13] V. Chernyak and S. Mukamel, Phys. Rev. Lett. **74**, 4895 (1995).

[14] N. Wang, J. A. Leegwater, and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **98**, 5899 (1993).

[15] R. Agarwal et al., J. Phys. Chem. A **106**, 7573 (2002).

[16] G. D. Scholes and G. R. Fleming, J. Phys. Chem. B **104**, 1854 (2000).

[17] W. M. Zhang, T. Meier, V. Chernyak, and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **108**, 7763 (1998).

[18] C. Lonsky, P. Thomas, and A. Weller, Phys. Rev. Lett. **63**, 652 (1989).

[19] T. F. Albrecht et al., Phys. Rev. B **54**, 4436 (1996).

[20] S. T. Cundiff, H. Wang, and D. G. Steel, Phys. Rev. B **46**, 7248 (1992).

[21] S. Schmitt-Rink et al., Phys. Rev. B **46**, 10460 (1992).

[22] O. Carmel and I. Bar-Joseph, Phys. Rev. B **47**, 7606 (1993).

[23] D. Bennhardt, P. Thomas, R. Eccleston, E. J. Mayer, and J. Kuhl, Phys. Rev. B **47**, 13485 (1992).

[24] A. Euteneuer et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 2073 (1999).

[25] E. Finger et al., phys. stat. sol. (b) **221**, 373 (2000).

[26] A. Euteneuer et al., phys. stat. sol. (a) **178**, 183 (2000).

[27] J.-Y. Bigot, A. Daunois, J. Oberlé, and J.-C. Merle, Phys. Rev. Lett. **71**, 1820 (1993).

[28] W. Langbein and J. M. Hvam, phys. stat. sol. (a) **190**, 167 (2002).

[29] M. T. Portella-Oberli et al., phys. stat. sol. (b) **234**, 294 (2002).

[30] A. Feltrin et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 177404 (2005).

[31] M. Saba et al., phys. stat. sol. (a) **178**, 149 (2000).

[32] G. Noll, U. Siegner, S. G. Shevel, and E. O. Göbel, Phys. Rev. Lett. **64**, 792 (1990).

[33] J. H. V. Vleck, Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).

[34] P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 316 (1954).

[35] E. W. Knapp, Chem. Phys. **85**, 73 (1984).

[36] D. J. Heijs, V. A. Malyshev, and J. Knoester, J. Chem. Phys **123**, 144507 (2005).

[37] M. Bednarz, V. A. Malyshev, and J. Knoester, J. Chem. Phys. **120**, 3827 (2004).

[38] M. Bednarz, V. A. Malyshev, J. P. Lemaistre, and J. Knoester, J. Lumin. **94**, 271 (2001).

[39] *J-aggregates* edited by T. Kobayashi, (World Scientific, Singapore, 1996).

[40] X. Hu and K. Schulten, Physics Today **50**, 28 (1997).

[41] K. R. Miller, Nature **300**, 52 (1982).

[42] T. Walz and R. Ghosh, J. Mol. Biol. **265**, 107 (1997).

[43] M. Cho et al., J. Phys. Chem. **100**, 11944 (1996).

[44] M. Yang and G. R. Fleming, J. Chem. Phys. **111**, 27 (1999).

[45] M. Yang, R. Agarwal, and G. R. Fleming, J. Photochem. Photobio. A. Chemistry **142**, 107 (2001).

[46] R. Agarwal, M. Yang, Q.-H. Xu, and G. R. Fleming, J. Phys. Chem. B **105**, 1887 (2001).

[47] W. P. de Boeij, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, J. Phys. Chem. **100**, 11806 (1996).

[48] M. Aihara, Phys. Rev. B **25**, 53 (1982).

[49] H.-K. Hong and G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **54**, 1369 (1971).

[50] H.-K. Hong and G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **52**, 825 (1970).

[51] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl, and P. L. Leath, Rev. Mod. Phys. **46**, 465 (1974).

[52] Y. Onodera and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 341 (1968).

[53] B. Velický, S. Kirkpatrick, and H. Ehrenreich, Phys. Rev. **175**, 747 (1968).

[54] P. Soven, Phys. Rev. **156**, 809 (1967).

[55] T. Meier, V. Chernyak, and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **107**, 8759 (1997).

[56] M. Aihara, J. Lumin. **48**, 303 (1991).

[57] I. D. Abella, N. A. Kurnit, and S. R. Hartmann, Phys. Rev. **141**, 391 (1966).

[58] R. Fischer, E. O. Göbel, G. Noll, P. Thomas, and A. Weller, in *Hopping and Related Phenomena* edited by H. Fritzshe and M. Pollak,(World Scientific, Singapore, 1990) p.403.

[59] H. Shiba, Prog. Theor. Phys. **46**, 77 (1971).

[60] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A, **276**, 238 (1963); **277**, 237 (1964); **281**, 401 (1964).

[61] B. Velický, Phys. Rev. **184**, 614 (1969).

[62] P. L. Leath, Phys. Rev. B **2**, 3078 (1970).

[63] L. Nordheim, Ann. Phys. (Leipz) **9**, 607 (1931).

[64] K. M. Watson, Phys. Rev. **103**, 489 (1956).

[65] T. Matsubara and Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. **26**, 739 (1961).

[66] J. A. Blackman, D. M. Esterling, and N. F. Berk, Phys. Rev. B **4**, 2412 (1971).

[67] D. B. Balagurov, G. C. L. Rocca, and V. M. Agranovich, phys. stat. sol. (c) **1**, 522 (2004).

[68] D. B. Balagurov, G. C. L. Rocca, and V. M. Agranovich, Phys. Rev. B **68**, 045418 (2003).

[69] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).

[70] H. Ishihara et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 017402 (2002).

[71] H. Ishihara, T. Amakata, and K. Cho, Phys. Rev. B **65**, 035305 (2001).

[72] K.Cho, *Optical Response of Nanostructures* (Springer, Berlin, 2003).

[73] H. Fidder, J. Knoester, and D. A. Wiersma, J. Chem. Phys. **95**, 7880 (1991).

[74] A. V. Malyshev and V. A. Malyshev, Phys. Rev. B **63**, 195111 (2001).

[75] E. N. Economou and M. H. Cohen, Phys. Rev. B **5**, 2931 (1972).