

光物性の広がり：赤外から X 線まで

萱沼 洋輔

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

Thanks to the advent of novel light sources and new techniques of measurement, the physics of optical spectroscopy has been continuously extending its territory of researches. Concomittantly, we face with new theoretical problems. In this lecture, some comments on the controversial points in the theory of spectroscopy are given. Some new aspects of photophysics in the extreme conditions are also reviewed.

1 はじめに

物理の研究分野として「光物性」という日本語に対応する項目は、多分、英語には存在しないであろう。光と物質の相互作用に関わる研究なら、ほとんど何でも投げ込める便利な言葉である。便利なだけでなく、新規物質と新規現象の発見が新光源の開発と絡み合って発展・転生を重ねてきたこの分野の活力を象徴するような言葉だと思う。とは言っても、通常「光物性」というとき「主に可視領域の光源（主としてレーザー）を用いて固体物性を調べる」という「本流」の研究領域が私たちの意識にのぼるのも事実である。この講義の前半では、理論屋の立場から見て少し気になるいくつかの概念について、実例をもとに勉強してみる。光物性の研究は、電子励起に関わるものが基本だから、理論の問題も励起状態のダイナミクスが中心となる。

本流が大事であることは言うまでもないが、本流の周りには、もしかしたら肥沃な大地が広がっているかもしれない。後半では、「本流」にあまりこだわらないで、周辺（向こうから見ればそこが本流かも知れないが）で行われている最近の面白いような研究を紹介し、何らかの参考にし

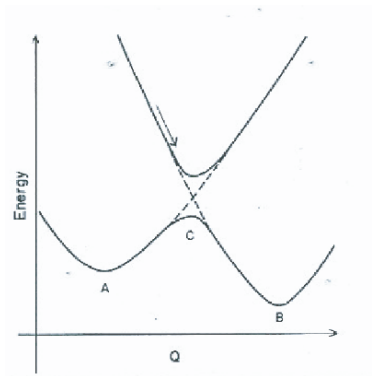


図 1: 交差する断熱ポテンシャル

ていただきたいと思います。

2 断熱近似とその破れ

固体物理の教科書のはじめの方には、必ず電子の動きと原子（格子）の動きを切り分ける断熱近似について述べてある。物質の基底状態付近での格子ダイナミクスを議論する限り、断熱近似は大いに役に立つが、光励起状態にこれを無批判に適用しようとする、無意味な結果に導くことがある。

原子（格子）系の座標全体を変数 Q で代表させ、その共役運動量を P とする。また、電子系の座標と運動量を q と p で代表させ、相互作用を含むハミルトニアンを $H(P, Q, p, q)$ とする。このとき、励

起状態での電子・格子系のダイナミクスを議論したいわけだが、何らかの自己無撞着近似により、原子系の運動を古典力学で、電子系のそれを量子力学で扱うというのは自然な発想である。ただし、注意しなければならないのは、**一つのハミルトニアンの一部の変数を古典的に、残りを量子力学的に扱うような理論は存在しない**ということである。

実際よく行われる議論は、 P を無視し Q をいったん固定して Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_Q(t)\rangle = H(Q, p, r) |\psi_Q(t)\rangle$$

を解き、次に

$$H_d(P, Q) = \langle \psi_Q(t) | H(P, Q, p, q) | \psi_Q(t) \rangle$$

を古典力学のハミルトニアンとみなして運動方程式

$$\begin{aligned} \partial P / \partial t &= -\partial H_d / \partial Q \\ \partial Q / \partial t &= \partial H_d / \partial P \end{aligned}$$

を解く、という手順を繰り返すものである。しかし、 $-\partial H_d / \partial Q$ を力とみなしてよいという根拠は一般にはない。力は $-\langle \psi_Q(t) | \partial H(P, Q, p, q) / \partial Q | \psi_Q(t) \rangle$ で与えられるかも知れないからである。この二つが一致するのは、Hellmann-Feynmanの定理により運動が無限にゆっくり（断熱的）の時だけである。この時に定義される力を Hellmann-Feynman の力という。このことは図1のように、二つのエネルギー準位が接近して反交差しているような断熱ポテンシャル曲線上の運動を考えてみれば明らかである。量子力学では量子状態を指定しないでは「力」という概念が出てこないこと、したがって重ね合わせの状態では力が定義できないことに注意しよう。

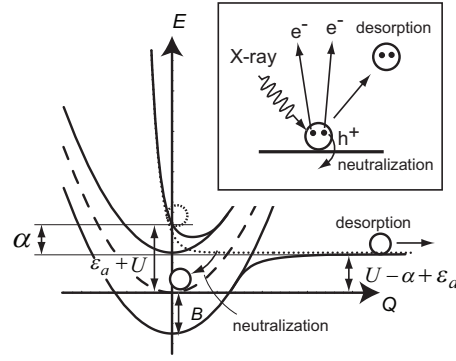


図 2: KF 機構による吸着子脱離の断熱ポテンシャル。文献 [1] より

断熱近似が激しく破れる場合として、電子系の連続状態が関与するプロセスがある。一例を挙げると、結晶表面からの原子の光刺激脱離がそれある。その中でも面白いプロセスとして、内殻励起後のオージェ崩壊によって価電子準位に出来た 2 正孔状態に起因する Knotek-Feibelman の機構がある。図2のように、イオン結晶表面に吸着したイオンの内殻正孔オージェ崩壊の結果、価電子準位に 2 正孔状態 (2^+) が出現したとすると、逆電荷をおびたイオンがクーロン不安定性のために突然生じた解離型ポテンシャル上に出現することになる。一方、2つの正孔が同一原子上に局在した状態は、正孔のバルク結晶への量子拡散によって解消されてしまうとも考えられる。したがって、KF 機構が実際に有効になるか否かは、2つの正孔の量子拡散と、原子の表面からの脱離という競合する超高速過程の速度比により決まるであろう。これは本質的に連続自由度を巻き込んだ非断熱過程の典型であり、断熱近似は意味をなさない。

Yasui ら [1] は脱離の初期過程を、2 正孔 + 1 原子の 3 自由度を全て量子力学的に扱って計算した。図3は2正孔が吸着原子上に存在するという部分空間で、原

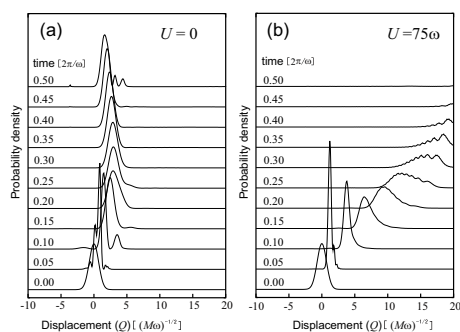


図 3: 原子波束の運動。文献 [1] より

子の波動関数の時間発展をプロットしたものである。ただし、2 正孔間のクーロン斥力ポテンシャル U をパラメータとし、 $U = 0$ の場合 (a) と $U = 75\hbar\omega$ (b) の場合をプロットしてある。 $\hbar\omega$ は吸着状態での原子の振動数である。 $U = 0$ では、2 正孔は直ちにバルク結晶へと量子拡散して消えてしまうので、吸着原子はいつまでも表面に留まっているのに対し、 $U = 75\hbar\omega$ ではただちに脱離する。これは 2 正孔が 2 正孔束縛状態を作り、安定化してしまうためである。互いに強く反発しあうことにより、束縛状態を作るという counter intuitive な現象が脱離を助けると考えられる。

3 極端光子場中の新現象

新光源の開発によってそれまで気がつかなかった新しい物理的現実が見えてくるということは歴史が示すところである。古くはレーザーの発明が光物性に及ぼしたインパクトの大きさを想像してみるのもよいかも知れない。近いところでは高輝度 X 線光源としての軌道放射光の利用や、テラヘルツ帯域の新光源が挙げられる。ここではそのような例の中から二つほど話題を紹介する。一つはフェムト秒レーザーの到来によって、極めて高強度の光電場が利用できるようになったこと

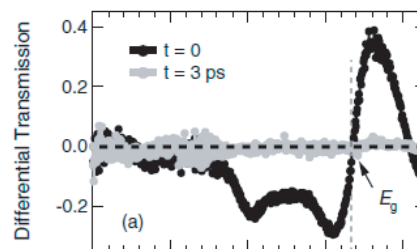


図 4: GaAs 結晶の赤外線誘起透過率変化。文献 [3] より

であり、他の一つは軌道放射光を用いた非常に短波長の X 線による高分解能光電子分光の話題である。

3.1 高強度レーザーによる電子波束制御

フェムト秒パルスレーザーの進歩により、原子半径ほどの位置での電場が水素原子のクーロンエネルギーに匹敵するほどの極めて大きな電場勾配が得られるようになった。超高強度レーザー場中での電子ダイナミクス研究は、今のところ固体よりは原子・分子の分野で著しく進んでいる [2]。もっとも目覚ましい発見は、ATI (above threshold ionization) と、数 10 次にまでおよぶ高次高調波発生であろう。高次高調波の発生は、コヒーレントな超高速過程の結果であり、そのメカニズム自身が興味深い研究対象となっている。と同時に、200eV 程度の軟 X 線領域でアト秒オーダーのパルス発生が可能なることから、応用に向けた開発も始まっている。

固体における強光子場効果の実験的研究の例として、ここでは J.Kono ら [3] による GaAs 結晶の赤外光ポンプによるバンド端変調の実験を紹介しておく。図 4 は GaAs 結晶の赤外線ポンプ下のバンド端透過率変化の実験結果である。

バンド端吸収が減少し、その下に新しい誘導吸収が現れている。この実験を解析するためには、光電場と電子との相互作用

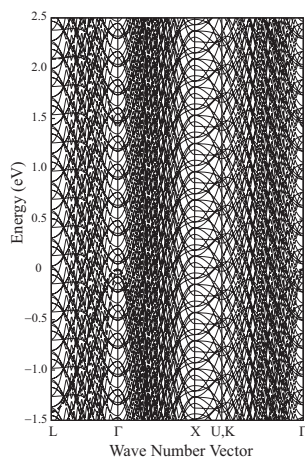


図 5: GaAs のドレスト・バンド。文献 [4] より

を最初から組み込んだ新しいバンド理論 (dressed band theory) が必要である。図 5 に、Floquet 理論を用いた dressed band の計算結果 [4] を示しておく。

3.2 高エネルギー X 線による光電子の反跳効果

数 keV 以上の硬 X 線領域の光電子スペクトルの重要性が認識され、高い分解能での測定が行われるようになった。それに伴って、いわば偶然に発見されたのが、固体における光電子の反跳効果である。反跳効果は最初、グラファイトの 1s 内殻光電子スペクトルで見つかった [5]。その後、単純金属の伝導電子も反跳効果による変調をうけるという驚くべき事実が明らかになった。図 6 に、Y. Takata ら [6] によるアルミニウムと金のフェルミ端近傍の光電子スペクトルの実験値と、デバイモデルに基づく理論曲線を示す。質量の重い金に比べて軽いアルミニウムのフェルミ端が、はっきり高束縛エネルギー側にずれるとともに、幅の増大を受けていることがわかる。nearly free electron model の成り立つ典型例とされるアルミニウムの伝導電子が、原子配列を「感じて」いること、さらにその波動関数が結晶全体に広がっているにも関わらず、あたかも

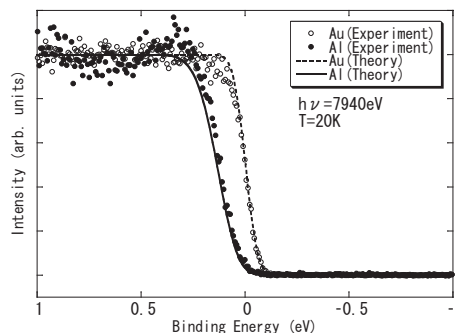


図 6: Al および Au の伝導帯光電子スペクトルの測定値と理論値。文献 [6] より

1 個の原子をキックするような反跳シフトを示していることに注意されたい。これは、やや不正確な表現を借りれば「電子の運動エネルギーの観測による波動関数の収縮」によるものと解釈される。

光電子の反跳効果は、運動量保存則から出るもので、その点では電子散乱や中性子散乱における反跳効果と変わるところはない。しかしながら、光電子はその出所である占有軌道の情報を担っている。したがって、光電子スペクトルに現れた反跳効果を精密に測定することで、その電子状態を構成している電子軌道の帰属する原子の質量、局所的なバネ定数などに関する情報を得ることができるであろう。

参考文献

- [1] A. Yasui *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 045216 (2006).
- [2] 例えば 緑川克美、応用物理、78 巻 2 号 p.105.
- [3] A. Srivastava *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 157401 (2004).
- [4] Y. Mizumoto *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 045216 (2006).
- [5] Y. Takata *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 233404 (2007).
- [6] Y. Takata *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101**, 137601 (2008).