

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	半導体に生成された励起子のコヒーレント過渡現象
Title(English)	
著者(和文)	田原弘量
Author(English)	Hirokazu Tahara
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9232号, 授与年月日:2013年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:南 不二雄,奥田 雄一,村上 修一,金森 英人,松下 道雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9232号, Conferred date:2013/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文
半導体に生成された励起子のコヒーレント過渡現象

東京工業大学大学院理工学研究科
物性物理学専攻

田原 弘量

2013年 5月

概要

半導体に生成した励起子のコヒーレント過渡現象の機構を明らかにすることを目的として、超短時間の光パルスを用いた多光波混合測定の実験を行った。実験には GaSe、ZnSe 薄膜、InAs 量子ドットの3つの物質を用い、励起子の位相緩和の初期に現れる動的過程について解析を行った。

GaSe の励起子に対する実験では、フォノン相互作用による位相緩和について研究を行った。時間分解型の四光波混合測定によって、緩和の初期に非定常な速い減衰を観測した。この信号形状は緩和の進行に伴って、通常の高スリット形状の信号に連続的に変化することが分かった。緩和初期の変化を詳細に解析するために周波数分解型の測定を行った。その結果、通常のマルコフ近似では説明できないスペクトルの尖鋭化を観測した。観測されたスペクトルの尖鋭化を理解するために、励起子と結合した音響フォノン集団による位相緩和を微視的に扱った理論モデルを解析した。理論モデルによる数値計算と実験結果を比較することで、励起子とフォノンの相互作用の時間的な相関が失われる過程でスペクトルの尖鋭化が生じることを明らかにした。

ZnSe 薄膜に対する実験では励起子間相互作用の研究を行った。ZnSe の励起子は光子と結合した励起子ポラリトンの状態を形成する。そのため、周波数分解型の四光波混合測定を行うことで、励起子ポラリトンの生成過程に現れる励起子間相互作用の影響を解析した。周波数分解型の測定によって、下枝と中枝のポラリトンのピーク強度が時間とともに入れ替わることを観測した。このピーク強度の入れ替わりは通常の高スリットでは観測されない現象であり、励起子ポラリトンが形成されることで生じている。このスペクトル変化の機構を理解するために、励起子と光子の全体の系に対して理論的な解析を行った。その結果、スペクトルの変化は励起子間相互作用による励起子ポラリトンの初期生成過程を表していることが明らかになった。

InAs 量子ドットの実験では時間積分型の四光波混合測定と六光波混合測定を行った。四光波混合測定に現れる量子ビートを解析することで、励起子の微細構造分裂エネルギーと励起子分子の束縛エネルギーを求めることができる。量子ドットに加わっている歪みの大きさが異なる試料に対して量子ビートの測定を行うことで、励起子のエネルギー構造に対する歪みの依存性を明らかにした。また、励起偏光の角度依存性を測定することで信号強度の光学的異方性が確認された。歪みによる価電子帯の混合を考慮することで、異方的な光学特性を説明することに成功した。歪み依存性の測定から明らかになった励起子と励起子分子を対象に、六光波混合法を用いた励起子分子ビートの制御を行った。四光波混合法では励起子分子ビートは 10 ps 以内に消失してしまうが、六光波混合法を用いることで励起子分子ビートの持続が可能であることを示した。さらに、六光波混合測定の遅延時間依存性によって、励起子とフォノンの相互作用の相関が持続している非マルコフ時間領域の観測に成功した。

以上の実験を行うことで、フォノン相互作用と励起子間相互作用の微視的な過程が影響を与えるコヒーレント過渡現象の機構を解析した。

目次

第 1 章	序論	4
第 2 章	励起子のコヒーレント過渡応答	7
2.1	励起子	7
2.2	密度行列の運動方程式	8
2.3	四光波混合の理論	9
第 3 章	GaSe 中の励起子の非マルコフ位相緩和	16
3.1	はじめに	16
3.2	GaSe に対する四光波混合の実験方法	16
3.2.1	GaSe の結晶構造	17
3.2.2	GaSe のバンド構造	17
3.2.3	GaSe の励起子と励起偏光の関係	18
3.2.4	実験方法	19
3.3	GaSe 中の励起子の位相緩和測定	22
3.3.1	時間分解形状の測定結果	22
3.3.2	スペクトル形状の測定結果	23
3.4	GaSe の非マルコフ位相緩和の理論的解析	24
3.4.1	励起子とフォノン系の四光波混合理論	24
3.4.2	相互作用の相関関数と相関時間	32
3.4.3	励起子とフォノンの相互作用による相関関数	33
3.4.4	スペクトル線幅の実験結果と理論計算の比較	36
3.5	まとめ	37
第 4 章	ZnSe 中の励起子ポラリトンの位相緩和	38
4.1	はじめに	38
4.2	ZnSe に対する四光波混合の実験方法	38
4.2.1	ZnSe のバンド構造	39
4.2.2	歪みによる価電子帯の分裂	39
4.2.3	ZnSe 薄膜の励起子ポラリトン分散	40
4.2.4	実験方法	41
4.3	ZnSe 中の励起子の位相緩和測定	42
4.3.1	四光波混合信号のスペクトルの測定結果	42
4.3.2	励起子ポラリトンのスペクトル変化の測定結果	43
4.4	ZnSe の位相緩和に見られるスペクトル変化の理論的解析	44
4.4.1	ZnSe 薄膜に対する励起子ポラリトンの分散関係	44

4.4.2	励起子間相互作用によるスペクトル変化	47
4.4.3	測定結果と理論計算の比較	50
4.5	まとめ	52
第5章	InAs 量子ドット中の励起子の位相緩和	54
5.1	はじめに	54
5.2	InAs 量子ドットに対する四光波混合の実験方法	55
5.2.1	InAs のバンド構造	55
5.2.2	量子ドット中の電子と正孔のエネルギー準位	55
5.2.3	自己形成型量子ドットの形成過程	57
5.2.4	実験方法	59
5.3	四光波混合法を用いた InAs 量子ドット中の励起子の位相緩和測定	62
5.3.1	励起子位相緩和の測定	62
5.3.2	励起子寿命の測定	63
5.3.3	励起子位相緩和と励起子寿命の関係	64
5.3.4	X 励起子と Y 励起子間の量子ビート	64
5.3.5	励起子と励起子分子間の量子ビート	65
5.3.6	量子ビートの解析から得られた励起子状態の特性	67
5.4	InAs 量子ドット中の X 励起子と Y 励起子	68
5.4.1	伝導帯電子と価電子帯正孔の状態	68
5.4.2	重い正孔励起子と軽い正孔励起子	69
5.4.3	歪みによる価電子帯の混合	71
5.4.4	歪みによる励起子状態の混合	74
5.4.5	異方的交換相互作用による縮退した励起子間の混合	75
5.4.6	光学遷移の偏光選択則	77
5.4.7	励起偏光と四光波混合信号の関係	79
5.5	InAs 量子ドット中の励起子分子	84
5.5.1	3 準位モデルによる励起子分子の扱い	84
5.5.2	歪み量子ドットでの励起子分子ビート	89
5.5.3	円偏光励起と直線偏光励起における励起子分子ビート	92
5.6	励起子状態の歪みに対する変化	96
5.6.1	励起子の微細構造分裂エネルギーの歪み依存性	96
5.6.2	励起子分子束縛エネルギーの歪み依存性	97
5.6.3	四光波混合信号の励起偏光依存性の測定結果	98
5.6.4	励起偏光依存性の理論的解析	99
5.6.5	歪みによる光学的異方性の数値計算	100
5.6.6	励起偏光依存性に対する測定結果と理論計算の比較	102
5.6.7	励起子状態の歪みに対する特性	104
5.7	六光波混合法を用いた InAs 量子ドットの励起子分子ビートの制御	104
5.7.1	六光波混合信号の方向	105
5.7.2	3 準位モデルによる六光波混合信号の解析	106
5.7.3	六光波混合信号の励起子分子ビート	110

5.8	InAs 量子ドットの位相緩和の非マルコフ時間領域	113
5.8.1	フォノン相互作用を含む量子ドット中の励起子	114
5.8.2	2準位系に対する位相緩和の扱い	115
5.8.3	量子ドット中の励起子と励起子分子に対する位相緩和の扱い	117
5.8.4	四光波混合信号の確率論的モデル	121
5.8.5	六光波混合信号における微視的な位相緩和の扱い	122
5.8.6	六光波混合測定における位相緩和の遅延時間依存性	128
5.8.7	非マルコフ時間領域での位相緩和の測定結果	130
5.8.8	フォノン相互作用による相関関数	132
5.8.9	非マルコフ時間領域の緩和に対する数値計算	133
5.9	まとめ	136
第6章 結論		138
付録 A 非可換演算子の扱い		140
A.1	非可換演算子の展開	140
A.2	キュムラント展開	140
A.3	指数の演算子の計算	141
A.3.1	2つの指数演算子に対する計算	141
A.3.2	3つの指数演算子に対する計算	142
参考文献		144
謝辞		149
業績一覧		150

1

序論

位相の揃った光であるレーザー光を用いることで、物質中の電子のエネルギー構造や光学特性を精密に測定することができる。バンドギャップよりも高いエネルギーの光を物質に照射すると、基底状態にある電子は高エネルギーの状態に励起される。この励起された電子には大きく分けて2種類の時間的な変化が生じる。1つ目は高エネルギーの状態から低エネルギーの状態に緩和していく過程のようにエネルギー変化を伴う緩和である。この緩和はエネルギー緩和と呼ばれ、発光過程のダイナミクスを測定することによって研究が行われている。2つ目は励起光によって電子に作られた位相の変化を伴う緩和である。光の干渉性であるコヒーレンスは、励起した電子に位相として記憶される。このコヒーレンスが時間とともに消失していく過程は位相緩和過程と呼ばれ、物質内のフォノン散乱や電子間散乱によって生じる。エネルギー緩和と異なり、位相緩和ではコヒーレントな電子の応答が観測される。本研究は励起電子のコヒーレント過渡現象の機構を明らかにすることを目的として位相緩和の測定と解析を行ったものである。

コヒーレント過渡現象の研究には超短時間の光パルスが用いられる。光パルスによって励起された電子はコヒーレントな分極を形成している。この分極が時間とともに緩和していく過程を測定することで、物質内部で生じる電子間の相互作用や散乱過程による位相緩和の影響を調べることができる。実際には1つの分極ではなく集団的な分極が観測されるため、集団化による以下の問題を取り除いた測定を行う必要がある。集団的分極を対象とする場合、気体で現れるドップラーシフトや固体で生じる歪みや欠陥の影響によって共鳴エネルギーに分布が生じる。1つの分極では狭いスペクトル幅であっても、この共鳴エネルギーの分布によって集団として幅の広がったスペクトルが観測される。この共鳴エネルギーの広がり是不均一広がりと呼ばれる。集団的な分極を測定する場合の問題は、不均一広がりが原因で巨視的な分極が位相緩和よりも速く消失してしまうことである。これは不均一広がりによって個々の分極の相対的な位相がずれていくために生じる現象であり、個々の分極のコヒーレンスが失われているわけではない。この不均一広がりによる問題を解決し、分極が持つ本来のコヒーレンスを測定する方法が四光波混合法である。四光波混合法では2つの励起パルスを用いる。第1パルスによって作られた集団的な分極の相対位相は不均一広がりによってずれていく。そこに第2パルスを入射することで位相の反転が行われ、不均一広がりによってずれた相対的な位相が元に戻るようになる。この方法を用いることで不均一広がりによる影響を取り除き、分極が持つ本来のコヒーレンスを測定することができる。四光波混合法によって再生された「相対的に位相の揃った巨視的な分極」は、パルスの入射後に遅れて現れることからフォトンエコーと呼ばれる。フォトンエコーは磁気共鳴におけるスピンエコー [1] と同様の原理で発生している。光領域におけるフォトンエコーが固体のルビーで観測されて以来 [2]、気体・液体・固体の形状に依らずさまざまな物質に対して位相緩和の測定が行われてきた。半導体では励起子と呼ばれる電子と正孔の束縛状態が作られるため、励起子に対する位相緩和の測定が行われている。

半導体中の励起子は、格子振動であるフォノンや電子間のクーロン相互作用の影響を受けている。そのため、これらの相互作用によって位相が乱されることで位相緩和が生じる。フォノン相互作用による位相緩和は温度の上昇とともに緩和時間が短くなることで観測されている [3, 4, 5]。これは温度上昇に伴って励起子と相互作用するフォノンの数が増加するためである。低温では音響フォノンによる緩和が支配的であるが、高温になると光学フォノンに支配された速い位相緩和になることが明らかになった。フォノン相互作用の影響は位相緩和時間の変化以外にも、光学フォノンによる時間的な量子ビートとして観測されている [6, 7]。さらに、フォノンによる量子ビートをコヒーレントに制御する方法についても研究が行われている [8, 9]。これらのフォノン相互作用による緩和の研究と同様に、励起子間相互作用による緩和についても研究が行われている。励起子間相互作用による緩和は生成する励起子の密度を変化させることで測定される [5, 10, 11]。これらの測定によって、励起子密度の増加とともに励起子間の散乱確率が増加することで位相緩和が速くなることが明らかになった。励起子の多体相互作用による影響は減衰定数の増大だけでなく、スペクトルのシフト、局所電場効果、励起子分子の生成など様々な現象に現れている [12, 13, 14, 15, 16, 17]。

これまでの研究では主に電子間の相互作用やフォノン相互作用の影響を乱雑過程と見なした位相緩和について研究が行われていた。しかし近年、位相緩和を引き起こす相互作用の時間的な相関が観測されるようになった。位相緩和は通常は時間とともに指数減衰する形状を示す。そのため、理論的扱いでは現象論的に導入した位相緩和時間 T_2 による指数減衰として扱われることが一般的である。この現象論的な扱いは励起子の散乱過程が常に一定の確率で起きるとしたマルコフ近似に基づくものである。マルコフ近似が成り立つ時間領域はマルコフ時間領域と呼ばれ、この時間領域では指数減衰緩和の減衰定数を測定することで温度や励起子密度に対する依存性が議論される。しかし、より速い時間スケールでは指数減衰では説明できない緩和形状を示すことが理論的に研究され [18, 19]、実験的にも観測されるようになった [20, 21, 22, 23, 24]。このマルコフ時間領域よりも前に現れる緩和初期の領域は非マルコフ時間領域と呼ばれ、位相緩和の微視的な過程が起因している。マルコフ近似では相互作用の過程を乱雑過程として扱うことで位相緩和を説明するが、相互作用の過程は本来は時間的な相関に依存している。非マルコフ時間領域では相互作用の持つ時間的な相関に依存した緩和形状を示すため、緩和形状を精密に測定することで固体中の励起子の微視的振舞いを明らかにすることができる。励起子単体ではなく励起子と相互作用するフォノン集団や励起子集団を合わせた全体の量子系の動的過程を明らかにするには、この時間的な相関の理解が重要である。実際に励起子と励起子分子による相関、多励起子状態との相関による多体効果やフォノン相互作用による相関に対する解析から、相互作用した量子系の動的過程が明らかになりつつある [20, 21]。この非マルコフ時間領域の観測は固体である半導体に限らず、気体や液体でも報告され、位相緩和過程に対する詳細な議論が行われている [22, 23, 24]。

非マルコフ時間領域の研究において問題となるのは、相関の持続時間が短いことである。時間的な相関が維持されている時間領域を観測するためには、緩和の初期過程を測定しなければならない。これまでの研究から、バルク半導体や半導体量子井戸中の励起子は数ピコ秒から数十ピコ秒の位相緩和時間 T_2 を示し、非マルコフ時間領域はサブピコ秒のオーダーであることが明らかになってきた [21, 25]。この持続時間が短い非マルコフ時間領域の振舞いについてより詳細な議論を行うには緩和時間の長い物質が必要になる。位相緩和時間の長い物質として半導体量子ドットがある。半導体量子ドットとはナノメートルスケールの半導体であり、電子と正孔を微小領域に閉じ込めることが可能な 3 次元の量子閉じ込め構造であ

る。半導体量子ドットでは外部の電荷や格子振動の影響がバルク物質の場合よりも抑えられているため、量子ドット中に生成した励起子は長い位相緩和時間を持つことができる。実際に量子ドット中の励起子の位相緩和時間は数ナノ秒のオーダーまで長時間化することが報告されている [26, 27]。量子ドットの特徴は励起子の持つコヒーレンスが長いことだけではない。量子ドット中の励起子は量子閉じ込め効果の影響を受けるため、バルク物質中の励起子とは異なる振舞いを示す。単一量子ドットの顕微分光を行うことで、離散的なエネルギー準位が観測され、バルク物質では観測されていない多励起子状態からの発光が報告されている [28, 29, 30]。これらの研究が示すように、量子ドット中の電子はバルクとは異なる状態を形成している。そのため、電子の微視的な振舞いがもたらす位相緩和を研究するには、同時に特異なエネルギー構造と光学特性についても研究を行うことが必要である。

本研究では励起子のコヒーレント過渡現象である位相緩和に現れる微視的な過程を明らかにすることを目的として、超短時間の光パルスを用いた多光波混合測定の実験を行った。試料には GaSe、ZnSe 薄膜、InAs 量子ドットを用い、位相緩和の初期に現れる励起子の動的過程を測定した。GaSe は層状に積層する半導体であり、励起子が擬 2 次元的な振舞いを示す物質である。励起子と音響フォノン集団の結合によって生じる位相緩和について、時間分解型と周波数分解型の 2 つの実験による測定結果をもとに議論を行う。ZnSe 薄膜は数マイクロメートルの厚さを持ち、励起子と光子が結合した励起子ポラリトンが形成される物質である。周波数分解型の測定に現れるスペクトルの変化をもとに、励起子ポラリトンの生成過程と励起子間相互作用の影響について議論を行う。InAs 量子ドットの実験では多重積層型の量子ドットを用いた。量子ドットに加わる歪みの大きさが異なる複数の試料に対して、量子ドット中の励起子のエネルギー構造と光学特性を測定した。実験で得られた光学的異方性の結果をもとに、励起子状態の歪みに対する依存性を議論する。議論によって明らかになった励起子状態の理解に基づいて、2 つの励起子が束縛した励起子分子の状態による量子ビートの制御について説明する。また、四光波混合測定と六光波混合測定の結果をもとに、位相緩和に現れる非マルコフ時間領域の緩和について議論を行う。

本論文の構成は以下のようになっている。2 章では励起子のコヒーレント過渡応答について扱う。位相緩和の測定法である四光波混合法について一般に用いられる理論的扱いを説明する。3 章は GaSe 中の励起子に対する研究について扱う。層状半導体である GaSe の特徴を説明し、実験で用いた時間分解型と周波数分解型の測定方法について説明する。観測された非マルコフ時間領域の変化をもとに、励起子とフォノンの相互作用について議論を行う。4 章は ZnSe 中の励起子ポラリトンに対する研究について扱う。励起子と光子の結合状態である励起子ポラリトンについて説明し、観測されたスペクトル変化について議論を行う。5 章は InAs 量子ドット中の励起子に対する研究について扱う。試料として用いた量子ドットの特徴を説明し、四光波混合と六光波混合による測定方法を説明する。実験では微細構造分裂による量子ビートの測定、励起子分子による量子ビートの測定、直線偏光励起による光学的異方性の測定を行った。これらの測定結果をもとに歪みの影響を受けた量子ドット中の励起子状態について議論を行う。さらに、六光波混合法を用いた励起子分子ビートの制御、非マルコフ時間領域に対する測定と解析について説明する。6 章に本研究の結論をまとめる。

2

励起子のコヒーレント過渡応答

本章では、半導体に生成された励起子のコヒーレント過渡応答について扱う。過渡現象の典型的な扱いとして2準位系に対する位相緩和の理論をもとに説明を行う。その中で位相緩和の測定法である四光波混合法について理論的扱いを説明する。

2.1 励起子

光によって価電子帯の電子が伝導帯に励起されると、価電子帯には電子の欠乏が生じる。この電子の欠乏は正孔と呼ばれ、正の電荷として振舞う。価電子帯の正孔と伝導帯の電子はクーロン相互作用によって励起子と呼ばれる束縛状態を形成する。以下では Γ 点にバンドギャップを持つ直接遷移型半導体に対して、生成される励起子のエネルギーと波動関数について説明する。伝導帯の電子のエネルギー $E_e(k_e)$ と価電子帯の正孔のエネルギー $E_h(k_h)$ は次のように表される。

$$E_e(k_e) = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e}, \quad E_h(k_h) = \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h}. \quad (2.1)$$

ここで、 k_e と k_h は電子と正孔の波数であり、 m_e と m_h は電子と正孔の有効質量である。 E_g はバンドギャップエネルギーを表している。励起子のエネルギー E_n は水素原子の束縛状態と同様に、主量子数 n を用いて次のように表される [17, 31]。

$$E_n(K) = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - E_0 \frac{1}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (2.2)$$

ここで、質量 M は電子と正孔の有効質量を用いて $M = m_e + m_h$ と表される。 K は励起子の重心運動の波数 $K = k_e + k_h$ を表す。励起子束縛エネルギー E_0 は、 $E_0 = m_r e^4 / 2\hbar^2 \epsilon^2$ である。ここで、 $1/m_r = 1/m_e + 1/m_h$ であり、 ϵ は物質の誘電率を表す。主量子数 n によって離散化されたエネルギー準位を持つことが分かる。最低準位 ($n = 1$) の励起子について考える。 $n = 1$ である1S励起子の波動関数の包絡関数は次のように書かれる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}. \quad (2.3)$$

ここで、励起子ボア半径 $a_0 = \hbar^2 \epsilon / m_r e^2$ は励起子の空間的な広がりを意味する長さである。この励起子はワニエ励起子と呼ばれ、励起子ボア半径は単位格子の長さよりも大きな広がりを持った励起子である。代表的なものとして、III-V族半導体のGaAs、II-VI族半導体のZnSeの励起子ボア半径はそれぞれ112 Å、45 Åである [31]。多くの半導体でクーロン相互作用が強く遮蔽されるため、電子と正孔が弱く束縛されたワニエ励起子が作られる。これに対して、単位格子と同程度かそれ以下のボア半径を持つ励起子はフレンケル励起子と呼ばれる。この励起子はイオン結晶のように電子と正孔の引力が強い場合に作られ、格子点に局在した励起子状態である。本研究では、一般的に観測されるワニエ励起子について議論を行う。

2.2 密度行列の運動方程式

半導体に光パルスを入射した場合の時間発展について議論を行う。基底状態と励起子状態が光励起によって遷移すると考えることで、励起子の遷移を2準位系として扱うことができる。ただし2準位系として扱うことができるのは、多体相互作用が無視できる弱励起条件のもとである。強励起条件では励起子どうしの多体相互作用が原因で、2準位系では説明できない現象が現れる。ここでは励起子のコヒーレント応答を記述する典型的な扱いとして、2準位系に対する密度行列の運動方程式を求める。

2準位系の状態を図2.1のように基底状態 a 、励起状態 b として扱う。励起子を考える場合は、励起子がない状態を基底状態とし、励起子が生成された状態を励起状態とする。それぞれのエネルギーを $\hbar\omega_a$ 、 $\hbar\omega_b$ とし、エネルギー差を $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_b - \hbar\omega_a$ とする。波動関数 $|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle$ は2状態の線形和として次のように表せる。

$$|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = c_a(t)|\phi_a(\mathbf{r})\rangle + c_b(t)|\phi_b(\mathbf{r})\rangle. \quad (2.4)$$

ここで $|\phi_a(\mathbf{r})\rangle$ は状態 a の波動関数における空間部分、 $c_a(t)$ は状態 a の波動関数における時間部分を含めた確率振幅を表す。状態 b についても同様に定義した。

この量子状態に対する密度行列 ρ を次のように定義する。

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ba} & \rho_{bb} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |c_a|^2 & c_a c_b^* \\ c_b c_a^* & |c_b|^2 \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

シュレーディンガー方程式から密度行列の運動方程式は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + (\text{decay term}), \quad (2.6)$$

と求まる。ここで平衡状態へ緩和していく過程を緩和項 (decay term) として現象論的に導入した。交換関係は任意の演算子 A, B に対して $[A, B] = AB - BA$ である。

ハミルトニアン H は「非摂動ハミルトニアン H_0 」と「光と物質の相互作用ハミルトニアン H' 」によって次のように表される。

$$H = H_0 + H', \quad (2.7)$$

$$H_0 = \begin{pmatrix} \hbar\omega_a & 0 \\ 0 & \hbar\omega_b \end{pmatrix}, \quad H' = \begin{pmatrix} 0 & -\boldsymbol{\mu}_{ab} \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t) \\ -\boldsymbol{\mu}_{ba} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

ここで $\boldsymbol{\mu}_{ba} = \boldsymbol{\mu}_{ab}^*$ は双極子モーメントである。電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ は次のように表すことができる。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \mathbf{E}_j(\mathbf{r}, t) = \sum_j \mathbf{E}_j(t - t_j) \exp[i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - \omega t)]. \quad (2.9)$$

電場の複素共役成分は、回転波近似によって最終的に無視されるので省略した。添え字 j は入射パルスを区別するものである。パルス j の入射時刻を t_j 、入射方向を \mathbf{k}_j とした。2本のパルス光を入射する場合、電場は $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t)$ と表される。双極子モーメントと電場はベクトルで書き表されるが、1次元で考えて本質は損なわれない。そのためスカラーに省略して書くことにする。

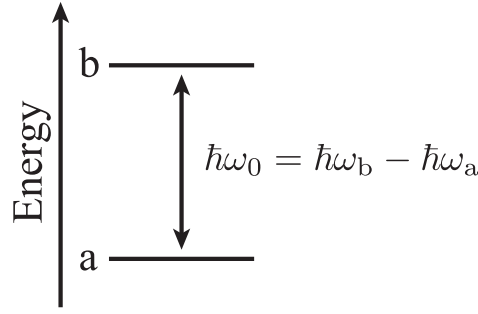


図 2.1: 2 準位系のエネルギー関係。基底状態と励起子状態をそれぞれ状態 a と状態 b と表した。

密度行列の ij 成分 ρ_{ij} について緩和定数を γ_{ij} 、熱平衡状態の値を $\rho_{ij}^{(0)}$ とすると式 (2.6) は次のように成分表示される。

$$\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]_{ij} - \gamma_{ij}(\rho_{ij} - \rho_{ij}^{(0)}). \quad (2.10)$$

緩和定数の対角成分は

$$\gamma_{aa} = \gamma_{bb} = \frac{1}{T_1}, \quad (2.11)$$

と表される。これは自然放出などで分布数密度が緩和する過程であり、 T_1 はエネルギー緩和時間または縦緩和時間と呼ばれる。非対角成分は

$$\gamma_{ab} = \gamma_{ba} = \frac{1}{T_2}, \quad (2.12)$$

と表される。これは 2 準位間のコヒーレンスを失わせる過程であり、 T_2 は位相緩和時間または横緩和時間と呼ばれる。

2 準位間の分布数差を $\rho_D = \rho_{aa} - \rho_{bb}$ と表す。熱平衡状態は $\rho_D^{(0)} = \rho_{aa}^{(0)} - \rho_{bb}^{(0)}$ である。式 (2.10) は次の 2 式に変形される。

$$\frac{\partial \rho_D}{\partial t} = -\frac{2i}{\hbar}(H_{ab}\rho_{ba} - \rho_{ab}H_{ba}) - \frac{1}{T_1}(\rho_D - \rho_D^{(0)}), \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \rho_{ba}}{\partial t} = \frac{\partial \rho_{ab}^*}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}H_{ba}\rho_D - \left(\frac{1}{T_2} + i\omega_0\right)\rho_{ba}. \quad (2.14)$$

ただし $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_b - \hbar\omega_a = H_{bb} - H_{aa}$ とした。

2.3 四光波混合の理論

四光波混合法は 3 次の非線形光学効果を用いて位相緩和を測定する方法である。測定には 2 本または 3 本の入射パルスを用い、パルス光の入射時刻を変化させることで物質の光学応答を時間領域で測定することができる。以下に四光波混合の理論式 [32] を導出する。

光と物質の相互作用ハミルトニアン H' について摂動展開を行う。密度行列を次のように電場のべき乗で展開する。

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \rho^{(3)} + \dots \quad (2.15)$$

式 (2.13)、(2.14) に対して摂動展開を行うと次の漸化式が得られる。

$$\hat{\rho}_{\text{ba}}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \frac{i\mu}{\hbar} \exp\left[-\left(\frac{1}{T_2} + i\Delta\omega\right)t\right] \int_{-\infty}^t dt' \hat{E}(\mathbf{r}, t') \rho_{\text{D}}^{(n-1)}(\mathbf{r}, t') \exp\left[\left(\frac{1}{T_2} + i\Delta\omega\right)t'\right], \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{D}}^{(n)}(\mathbf{r}, t) &= \frac{2i\mu}{\hbar} \exp\left[-\frac{t}{T_1}\right] \\ &\times \int_{-\infty}^t dt' \left\{ -\hat{E}(\mathbf{r}, t') \hat{\rho}_{\text{ab}}^{(n-1)}(\mathbf{r}, t') + \hat{E}^*(\mathbf{r}, t') \hat{\rho}_{\text{ba}}^{(n-1)}(\mathbf{r}, t') \right\} \exp\left[\frac{t'}{T_1}\right]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

ここで双極子モーメントは $\mu = \mu_{\text{ba}} = \mu_{\text{ab}}$ と仮定した。共鳴周波数と入射電場の周波数の差を $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ とした。ハットについては以下のように定義した。

$$\begin{aligned} \hat{E}(\mathbf{r}, t) &= \sum_j E_j(t - t_j) \exp[i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \exp[i\omega t] \\ &= \sum_j E_j(t - t_j) \exp[i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}], \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\hat{\rho}_{\text{ba}}(\mathbf{r}, t) = \rho_{\text{ba}}(\mathbf{r}, t) \exp[i\omega t], \quad (2.19)$$

$$\hat{\rho}_{\text{ab}}(\mathbf{r}, t) = \hat{\rho}_{\text{ba}}^*(\mathbf{r}, t) = \rho_{\text{ab}}(\mathbf{r}, t) \exp[-i\omega t]. \quad (2.20)$$

式 (2.16)、(2.17) を用いて初期状態から順に密度行列の高次摂動項を求めることができる。四光波混合は3次の非線形分極を反映したものであるため、3次摂動まで計算を行う。

初期状態は熱平衡状態で a と b の準位に分布していると仮定する。その分布数差を時間に依らない実定数として $\rho_{\text{D}}^{(0)}$ で表す。

$$\rho_{\text{ba}}^{(0)} = \rho_{\text{ab}}^{(0)} = 0, \quad (2.21)$$

$$\rho_{\text{D}}^{(0)} = \rho_{\text{aa}}^{(0)} - \rho_{\text{bb}}^{(0)}. \quad (2.22)$$

これから1次の摂動項を求めると次のようになる。

$$\hat{\rho}_{\text{ba}}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \frac{i\mu}{\hbar} \rho_{\text{D}}^{(0)} \exp\left[-\left(\frac{1}{T_2} + i\Delta\omega\right)t\right] \int_{-\infty}^t dt' \hat{E}(\mathbf{r}, t') \exp\left[\left(\frac{1}{T_2} + i\Delta\omega\right)t'\right], \quad (2.23)$$

$$\rho_{\text{D}}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.24)$$

さらに2次の摂動項を求めると次のようになる。

$$\hat{\rho}_{\text{ba}}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{D}}^{(2)}(\mathbf{r}, t) &= 2\left(\frac{i\mu}{\hbar}\right)^2 \rho_{\text{D}}^{(0)} \exp\left[-\frac{t}{T_1}\right] \\ &\times \int_{-\infty}^t dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt' \left\{ \hat{E}(\mathbf{r}, t'') \hat{E}^*(\mathbf{r}, t') \exp\left[-\left(\frac{1}{T_2} - i\Delta\omega\right)(t'' - t')\right] \right. \\ &\quad \left. + \hat{E}^*(\mathbf{r}, t'') \hat{E}(\mathbf{r}, t') \exp\left[-\left(\frac{1}{T_2} + i\Delta\omega\right)(t'' - t')\right] \right\} \exp\left[\frac{t''}{T_1}\right]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

そして3次の摂動項を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{\text{ba}}^{(3)}(\mathbf{r}, t) = & 2 \left(\frac{i\mu}{\hbar} \right)^3 \rho_{\text{D}}^{(0)} \exp \left[- \left(\frac{1}{T_2} + i\Delta\omega \right) t \right] \int_{-\infty}^t dt''' \int_{-\infty}^{t'''} dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt' \\ & \times \left\{ \hat{E}(\mathbf{r}, t''') \hat{E}(\mathbf{r}, t'') \hat{E}^*(\mathbf{r}, t') \exp [+i\Delta\omega(t''' + t'' - t')] \right. \\ & \quad \left. + \hat{E}(\mathbf{r}, t''') \hat{E}^*(\mathbf{r}, t'') \hat{E}(\mathbf{r}, t') \exp [-i\Delta\omega(-t''' + t'' - t')] \right\} \\ & \times \exp \left[-\frac{1}{T_1}(t''' - t'') \right] \exp \left[-\frac{1}{T_2}(-t''' + t'' - t') \right], \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\rho_{\text{D}}^{(3)}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.28)$$

以上の密度行列をもとにして分極を計算する。 n 次の分極は次の式で表される。

$$P^{(n)}(\mathbf{r}, t) = \hat{P}^{(n)}(\mathbf{r}, t) \exp[-i\omega t], \quad (2.29)$$

$$\hat{P}^{(n)}(\mathbf{r}, t) = N \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_0 g(\omega_0) \mu \hat{\rho}_{\text{ba}}(\mathbf{r}, t). \quad (2.30)$$

個数密度を N とした。ここで $g(\omega_0)$ は遷移エネルギー $\hbar\omega_0$ の分布関数である。一般的に物質は結晶の不完全性などがあるため、遷移エネルギーに分布が生じている。これを遷移エネルギーの不均一広がり (inhomogeneous broadening) という。中心周波数を $\bar{\omega}_0$ 、不均一広がりの幅を σ_i としたガウス関数で分布関数 $g(\omega_0)$ を仮定する。

$$g(\omega_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma_i} \exp \left[-\frac{(\omega_0 - \bar{\omega}_0)^2}{\sigma_i^2} \right]. \quad (2.31)$$

遷移エネルギーに不均一広がりが無い場合を均一広がり (homogeneous broadening) という。均一広がりの幅は位相緩和時間の逆数で決まっている。均一広がりの場合は後で求める分極において $\sigma_i \rightarrow 0$ とすればよい。

以下では、入射パルスの周波数 ω を分布の中心周波数 $\bar{\omega}_0$ に合わせることにする。このとき $\Delta\omega = \omega_0 - \bar{\omega}_0$ である。個々の入射パルスの時間幅は十分短く、デルタ関数パルスとして考える。パルス j の入射時刻を t_j とすると、この励起パルスのパルス面積 θ_j は、パルス形状の時間積分として次のように定義される。

$$\theta_j = \frac{\mu}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt E_j(t), \quad (2.32)$$

$$E_j(t - t_j) = \frac{\hbar}{\mu} \theta_j \delta(t - t_j). \quad (2.33)$$

不均一広がりやデルタ関数パルスを考慮して分極を求めると次のようになる。ここで、 $\Theta(t)$ はヘヴィサイドの階段関数であり、 $t < 0$ では $\Theta(t) = 0$ 、 $t = 0$ では $\Theta(t) = 1/2$ 、 $0 < t$ では $\Theta(t) = 1$ と定義する。

線形分極 (1次の分極) は式 (2.23) によって次のように求まる。

$$P_{\text{inhomo}}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = iN\mu\rho_{\text{D}}^{(0)}\theta_1\Theta(t - t_1) \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \exp \left[-\frac{1}{T_2}(t - t_1) - \frac{\sigma_i^2}{4}(t - t_1)^2 \right]. \quad (2.34)$$

不均一系では $1/T_2 < \sigma_i$ であるので、不均一幅によって位相緩和時間よりも速く減衰する。この減衰は自由誘導減衰と呼ばれ、線形分極から位相緩和時間を求めることを困難にしている。これに対して、均一系 ($\sigma_i \rightarrow 0$) の場合は自由誘導減衰が生じないので位相緩和時間 T_2 で減衰する。

2次の分極は式(2.25)によって次のように求まる。

$$P_{\text{inhomo}}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.35)$$

1本目のパルス E_1 で生成された分極 $P^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ が2本目のパルス E_2 によって2準位の分布 $\rho_D^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ になるため、分極はゼロになる。この状態は分布数による回折格子を形成していることを意味している。

3次の分極は式(2.27)によって次のように求まる。3本のパルス光 E_1, E_2, E_3 の入射時刻を t_1, t_2, t_3 とし、入射の順序は $t_1 \leq t_2 \leq t_3$ とする。

$$\begin{aligned} P_{\text{inhomo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t) = & -2iN\mu\rho_D^{(0)}\theta_3\theta_2\theta_1\Theta(t-t_3)\Theta(t_3-t_2)\Theta(t_2-t_1)\exp[-i\omega t] \\ & \times \left\{ \exp[i(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \exp\left[-\frac{\sigma_i^2}{4}(t-t_3-t_2+t_1)^2\right] \right. \\ & \quad \left. + \exp[i(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \exp\left[-\frac{\sigma_i^2}{4}(t-t_3+t_2-t_1)^2\right] \right\} \\ & \times \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_3+t_2-t_1)\right]. \quad (2.36) \end{aligned}$$

$\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ 方向を考えると次のようになる。

$$\begin{aligned} P_{\text{inhomo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t) = & -2iN\mu\rho_D^{(0)}\theta_3\theta_2\theta_1\Theta(t-t_3)\Theta(t_3-t_2)\Theta(t_2-t_1)\exp[-i\omega t] \\ & \times \exp[i(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right] \\ & \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{\sigma_i^2}{4}(t-t_3-t_2+t_1)^2\right]. \quad (2.37) \end{aligned}$$

2本のパルス光で作られた分布数のグレーティングに3本目のパルス光を入射すると再び分極が形成される。不均一系では時刻 $t = t_3 + t_2 - t_1$ にガウス関数形状で分極が形成される。3本のパルス光を入射した後遅れて分極の光が発生することからフォトンエコーと呼ばれる。

【均一系の極限】

均一系の場合は $\sigma_i \rightarrow 0$ とすることで次のように求まる。

$$\begin{aligned} P_{\text{homo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t) \propto & \Theta(t-t_3)\Theta(t_3-t_2)\Theta(t_2-t_1) \\ & \times \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_3)\right]. \quad (2.38) \end{aligned}$$

よって、 $\tau_{21} = t_2 - t_1$ 、 $\tau_{32} = t_3 - t_2$ を用いると強度 $I(\tau_{21}, \tau_{32})$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} I(\tau_{21}, \tau_{32}) = & \int_{-\infty}^{\infty} dt |P_{\text{homo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t)|^2 \\ & \propto \Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21}) \exp\left[-\frac{2}{T_1}\tau_{32}\right] \exp\left[-\frac{2}{T_2}\tau_{21}\right]. \quad (2.39) \end{aligned}$$

均一系の極限では位相緩和は $\exp[-2\tau_{21}/T_2]$ となることが分かる。

【不均一系の極限】

不均一広がり励起パルス時間幅と同程度まで広い極限では $\sigma_i \rightarrow \infty$ として扱える。この場合、 $\exp[-\sigma_i^2(t-t_3-t_2+t_1)^2/4] \propto \delta(t-t_3-t_2+t_1)$ になるため、分極は次のようになる。

$$P_{\text{inhomo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t) \propto \Theta(t-t_3)\Theta(t_3-t_2)\Theta(t_2-t_1)\delta(t-t_3-t_2+t_1) \\ \times \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_3)\right]. \quad (2.40)$$

よって、強度 $I(\tau_{21}, \tau_{32})$ は次のようになる。

$$I(\tau_{21}, \tau_{32}) = \int_{-\infty}^{\infty} dt |P_{\text{inhomo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t)|^2 \\ \propto \Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21}) \exp\left[-\frac{2}{T_1}\tau_{32}\right] \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{21}\right]. \quad (2.41)$$

不均一系の極限では位相緩和は $\exp[-4\tau_{21}/T_2]$ となることが分かる。一般的に不均一系（不均一広がりこそまで広くない場合を含む）では、 $2/\sigma_i \ll t_2-t_1$ の領域で同様に $\exp[-4\tau_{21}/T_2]$ の依存性を示す。

【不均一性が中間領域の場合】

不均一性が $\sigma_i \rightarrow 0$ と $\sigma_i \rightarrow \infty$ と扱えない中間領域の場合は、数値計算を用いることで緩和形状を議論することができる。強度 $I(\tau_{21}, \tau_{32})$ は次のようになる。

$$I(\tau_{21}, \tau_{32}) = \int_{-\infty}^{\infty} dt |P_{\text{inhomo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t)|^2 \\ \propto \Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21}) \exp\left[-\frac{2}{T_1}\tau_{32}\right] \exp\left[-\frac{2}{T_2}\tau_{21}\right] \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dt \Theta(t-t_3) \exp\left[-\frac{2}{T_2}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{2\sigma_i^2}{4}(t-t_3-\tau_{21})^2\right] \\ = \Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21}) \exp\left[-\frac{2}{T_1}\tau_{32}\right] \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{21}\right] \exp\left[\frac{2}{T_2^2\sigma_i^2}\right] \\ \times \sqrt{\frac{\pi}{2\sigma_i^2}} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\tau_{21}\sigma_i}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{\sigma_i T_2}\right)\right]. \quad (2.42)$$

ここで $\operatorname{erf}(x)$ は誤差関数であり、次のように定義した。

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt \exp[-t^2]. \quad (2.43)$$

この式は $\sigma_i \rightarrow 0$ で $\exp[-2\tau_{21}/T_2]$ の依存性になり、 $\sigma_i \rightarrow \infty$ で $\exp[-4\tau_{21}/T_2]$ の依存性になる。

不均一広がり σ_i の値を変えた時の位相緩和の τ_{21} 依存性を図 2.2 に示す。均一系の極限 ($\sigma_i \rightarrow 0$) と不均一広がり十分に大きい場合の極限 ($\sigma_i \rightarrow \infty$) の間を連続的に変化させるこ

とが分かる。不均一性が中間の場合は、初期に信号強度の増加傾向が現れる。これは因果律に起因した形状であり、 $2\tau_{21}$ 中心に発生するフォトンエコー信号を有限領域で積分する（誤差関数の積分）ために現れる。

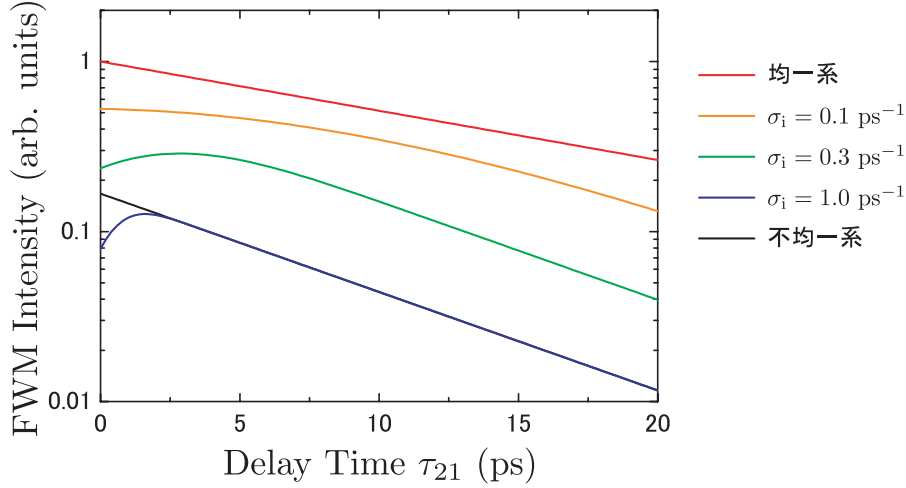


図 2.2: 四光波混合信号の τ_{21} 依存性の数値計算。位相緩和時間を $T_2 = 30$ ps とし、不均一広がり σ_i の値を変えた結果を数値計算した。

【エネルギー緩和時間 T_1 と位相緩和時間 T_2 の測定法】

通常の数多くの準位系を同時に励起する場合は、不均一系の極限になる。パルスの入射時刻を変えてフォトンエコー信号の強度を測ることで、エネルギー緩和時間 T_1 と位相緩和時間 T_2 を求めることができる。

[エネルギー緩和時間 T_1 の測定法]

式 (2.41) の $\exp[-2\tau_{32}/T_1]$ に着目し、 τ_{32} を変化させて四光波混合信号の強度を測定する。信号強度が緩和時間 T_1 で指数関数減衰することから求められる。この測定法をトランジェントグレーティング法という。この測定法では、 τ_{32} を変化させるため、第2励起と第3励起には異なる励起パルスを用いる必要がある。よって、3本のパルスによる励起が必要な測定である。

[位相緩和時間 T_2 の測定法]

式 (2.41) の $\exp[-4\tau_{21}/T_2]$ に着目し、 τ_{21} を変化させて信号強度を測定する。信号強度が緩和時間 T_2 で指数関数減衰することから求められる。この測定では3本の励起パルスを用いる必要がない。 τ_{21} を変化させるため、第2励起と第3励起に同一のパルスを用いることができる。つまり、位相緩和時間の測定では第1励起パルスと第2励起パルスの2本のパルスによって行うことができる。

【2パルス励起四光波混合】

2本の励起パルスによる2パルス励起四光波混合について具体的に説明する。この場合、3本目のパルス光 E_3 の代わりに2本目のパルス光 E_2 を再び用いる。2パルス励起のフォトンエコーは次のようになる。

$$P_{\text{inhomo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t) \propto \Theta(t - t_2)\Theta(t_2 - t_1) \exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \exp(-i\omega t) \\ \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t - t_1)\right] \exp\left[-\frac{\sigma_i^2}{4}(t - 2t_2 + t_1)^2\right]. \quad (2.44)$$

フォトンエコーは $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ 方向に、時刻 $t = 2t_2 - t_1$ を中心としたガウス関数形状で出現する。1本のパルスで作られる1次の分極では不均一広がり σ_i による速い減衰が原因で位相緩和時間 T_2 を求めることができなかった。しかし、四光波混合測定では第2励起パルスによって不均一広がりによる位相のずれを回復することができるため、位相緩和時間を求められる。第1励起パルスの入射時刻を基準として第2励起パルスの入射時刻を遅延時間 τ_{21} で表すと、位相が再び揃う時刻は $2\tau_{21}$ である。これがフォトンエコーの発生時刻である。 τ_{21} を変化させたときのフォトンエコー信号の振幅 $|P_{\text{inhomo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t)|$ の発生時刻の変化を図 2.3(a) に示す。これは四光波混合信号の時間分解形状である。遅延時間 τ_{21} の増加に伴い、フォトンエコーの発生時刻も遅れる。位相緩和が生じているので、このフォトンエコー信号は発生時刻の遅れとともに強度が減衰していく。実際の測定では信号を時間的に積分した時間積分型の四光波混合法を用いて位相緩和時間が測られる。時間積分した信号強度 $I(\tau_{21})$ は次のようになる。

$$I(\tau_{21}) = \int_{-\infty}^{\infty} dt |P_{\text{inhomo}}^{(3)}(\mathbf{r}, t)|^2 \propto \Theta(\tau_{21}) \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{21}\right]. \quad (2.45)$$

この式が示すように、時間積分型の四光波混合信号では不均一広がりによる減衰に影響されことなく位相緩和が測れる。時間積分型の四光波混合信号の強度の変化を図 2.3(b) に示す。図のように遅延時間の増加に伴って信号強度が減衰するため、遅延時間を変えて信号強度を測定することで位相緩和時間 T_2 を求めることができる。

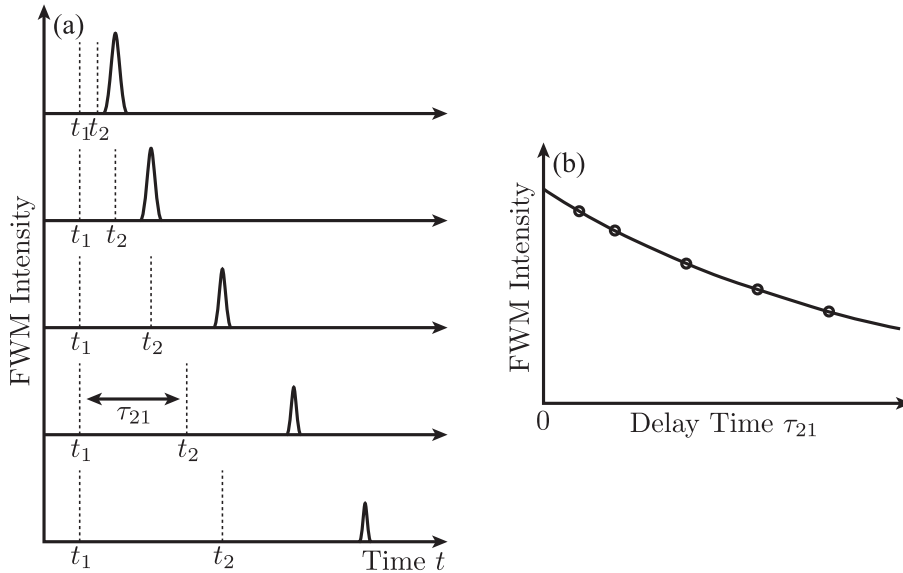


図 2.3: 2パルス励起でのフォトンエコー信号。(a) 四光波混合信号の時間分解形状。第1励起パルスは時刻 $t = t_1$ に入射し、第2励起パルスは時刻 $t = t_2$ に入射している。(b) 時間積分四光波混合の信号強度の遅延時間依存性。

3

GaSe 中の励起子の非マルコフ位相緩和

3.1 はじめに

光と物質の相互作用を通して、コヒーレントな光パルスは物質中に分極を誘起する。この分極は電子間相互作用や電子とフォノンの相互作用によってコヒーレンスを失っていく。分極のダイナミクスは通常は光学ブロッホ方程式で説明され、位相緩和を指数減衰として現象論的に扱う [17]。しかしこの位相緩和の現象論的な扱いは、緩和を引き起こす相互作用の持つ相関時間よりも長い時間領域でしか成り立たない。この時間領域はマルコフ時間領域と呼ばれている。これに対して相互作用の持つ相関時間以内では、相互作用による周波数の揺らぎが複雑な緩和過程を引き起こす。この時間領域は非マルコフ時間領域と呼ばれ、指数減衰では扱えない緩和形状を示す [18, 19]。緩和を引き起こす外部環境の大多数の状態（例えば音響フォノン）が熱浴として存在するので、非マルコフ時間領域の緩和はこれらのすべての状態と結合した相互作用の相関関数によって議論される。この大多数の状態と結合した状態は、少数の離散準位を扱う場合（例えば光学フォノンと結合した励起子状態 [6, 7, 17, 33]）とは全く異なった振舞いを示す。非マルコフ時間領域の緩和は相互作用の相関関数を直接反映した緩和形状を示すため、電子と大多数の状態の結合について微視的な振舞いを理解することができる。

近年、非マルコフ時間領域の緩和を決定する相関関数の研究は固体に限らず気体や液体に対しても行われている [22, 23, 24, 25, 34]。その中で、熱浴の持つメモリー効果として相互作用の時間的な相関が重要であることが明らかになってきた。また、この時間的な相関を利用して位相緩和を抑制する方法が理論と実験の両面で研究されている [35, 36, 37, 38, 39]。しかし、時間的な相関は熱浴に含まれる大多数の状態によって複雑になるため、動的な量子系に対する緩和機構は十分に理解されていない。

本研究では、時間分解型と周波数分解型の四光波混合測定を用いて、層状半導体 GaSe 中の励起子による非マルコフ時間領域の位相緩和を測定した。通常のマコフ時間領域ではスペクトル線幅は変化しないが、非マルコフ時間領域からマルコフ時間領域に移行するときにスペクトルが鋭化することを観測した。スペクトル線幅の変化をもとに、位相緩和の微視的な機構について考察を行う。

3.2 GaSe に対する四光波混合の実験方法

測定に用いた試料は層状半導体の GaSe である。化合物半導体には元素の価数が等しい組み合わせの III-V 族半導体や II-VI 族半導体が多いが、GaSe は III 族元素と VI 族元素が化合した半導体である。六方晶の結晶構造であり層状に積層する特徴を持っている。以下では、GaSe の結晶構造とバンド構造について説明を行い、測定に用いた実験装置の説明を行う。

3.2.1 GaSe の結晶構造

試料として用いた GaSe は層状に積層する半導体である。GaSe の結晶構造を図 3.1(a) に示す。図のように Ga と Se が結合して 1 層を形成している。この層どうしの積み重ね方によって、図 3.1(b) のように六方最密パッキングの 3 つの型 (β 型、 ε 型、 γ 型) が存在する。どの型も積層面は結晶の c 軸と垂直である。 β 型は abab... と積層するのに対して、 ε 型は acac...、 γ 型は acdacd... と積層している。積層の周期は β 型と ε 型は 2 層であり、 γ 型は 3 層である。さらに、これらを組み合わせたものとして 4 層の周期を持つ δ 型が考えられている [40]。本研究で用いた結晶はブリッジマン法により作製したものであり、組成は大部分が ε 型で一部が γ 型になることが知られている [41]。高い対称性を持つ β 型はほとんど形成されない。積層した GaSe では、層内の原子は共有結合により結びついているが、層間の原子はファンデルワールス力によって弱く結びついている。そのため、層状に積層する GaSe では強い非等方性によって電荷は擬 2 次元的な振舞いをする。

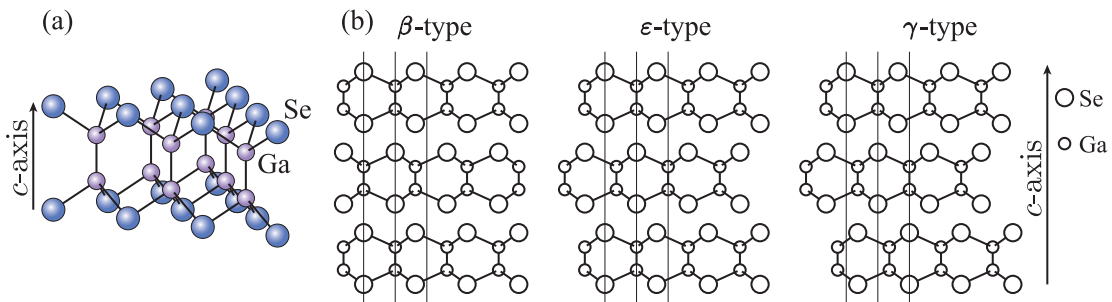


図 3.1: (a) GaSe の結晶構造。 (b) GaSe の積層タイプ。それぞれ β 、 ε 、 γ 型を表している。

3.2.2 GaSe のバンド構造

図 3.2 は対称性の高い β 型 GaSe のバンド構造を示したものである [42]。このバンド計算ではスピンの対称性に基づいた計算を行っているが、スピン軌道相互作用は無視している。スピン軌道相互作用の影響は後で考察する。 ε 型、 γ 型の GaSe では多少のエネルギー変化はあるが、 β 型 GaSe と同様のバンド構造を示す。 Γ 点を見ると、価電子帯上端は p_z 型の Γ_4^- バンドであり、伝導帯下端は s 型の Γ_3^+ バンドになっている。価電子帯が p_z 型であるので、電場が c 軸と平行な偏光を持つ場合 ($E \parallel c$) に遷移が起こる。しかし、実際には c 軸と垂直な偏光を持つ電場 ($E \perp c$) でも光学遷移が行われる。これはスピン軌道相互作用によって価電子帯間の混合が生じるためである。価電子帯を見ると、 Γ_4^- バンドの下には p_x -like と p_y -like な軌道関数を成分として含む 4 つのバンドが存在する。その中の 1 つである Γ_6^- バンドがスピン軌道相互作用を通して Γ_4^- バンドと混合することで $E \perp c$ での遷移が許容になる。ただし、 Γ_6^- バンドは Γ_4^- バンドから 500 meV 離れているので、スピン軌道相互作用による混合は非常に小さい [43]。吸収係数を見ると、 $c \parallel E$ の場合と比べて $c \perp E$ の場合は値が 1 桁以上小さいことから混合が小さいことが分かる [44]。

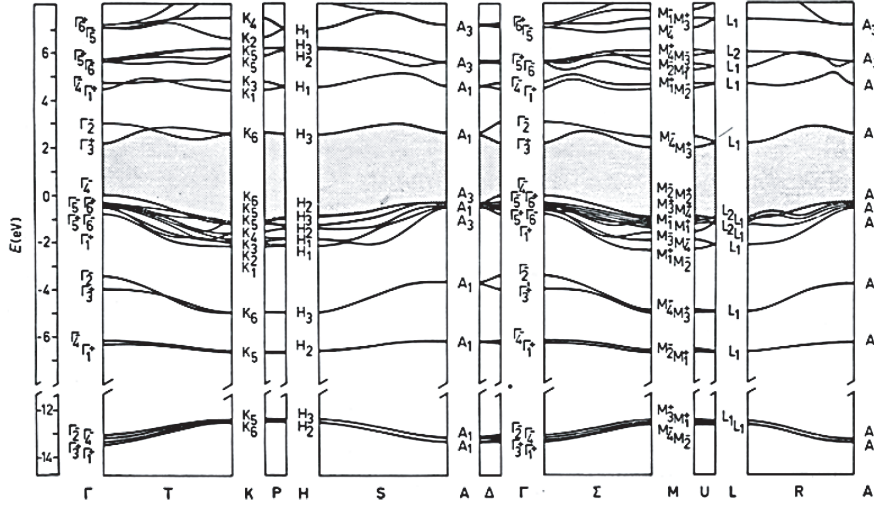


図 3.2: GaSe のバンド構造 [42]。

3.2.3 GaSe の励起子と励起偏光の関係

Γ 点で生成される 1S 励起子について議論を行う。スピン軌道相互作用によって Γ_4^- バンドに部分的に Γ_6^- バンドが混合したバンドが正孔の状態であり、電子は Γ_3^+ のバンドに生成される。励起子遷移の偏光選択則を考えるためには、価電子帯のスピン軌道相互作用に加えて、電子と正孔のスピン状態を議論しなければならない。電子と正孔はそれぞれ $1/2$ の大きさのスピンを持っている。これらの組み合わせによって、励起子のスピン S として $(S, S_z) = (0, 0), (1, -1), (1, 0), (1, 1)$ の 4 状態を作ることができる。 $(S, S_z) = (0, 0)$ の状態は 1 重項 (singlet) 状態と呼ばれ、 $(S, S_z) = (1, -1), (1, 0), (1, 1)$ の状態は 3 重項 (triplet) 状態と呼ばれる。電子 (正孔) のスピンを上向きと下向きに対して \uparrow と \downarrow (\uparrow と \downarrow) と表す。1 重項状態 $\chi(S=0, S_z=0)$ と 3 重項状態 $\chi(S=1, S_z=\pm 1, 0)$ は次のようになる。

$$\text{singlet} \left\{ \begin{array}{l} \chi(0, 0) = (1/\sqrt{2})(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow), \end{array} \right. \quad (3.1)$$

$$\text{triplet} \left\{ \begin{array}{l} \chi(1, 1) = \uparrow\uparrow, \\ \chi(1, 0) = (1/\sqrt{2})(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow), \\ \chi(1, -1) = \downarrow\downarrow. \end{array} \right. \quad (3.2)$$

上で説明したように、価電子帯の Γ_4^- はスピン軌道相互作用によって部分的に Γ_6^- バンドが混合している。この価電子帯の混合に伴って 1 重項状態と 3 重項状態も混合し、最終的に $\Gamma_4, \Gamma_3, \Gamma_6$ の対称性を持つ励起子が形成される。これらの励起子状態は以下のようにになっている。

$E \parallel c$ で励起される状態 (1 重項状態に部分的に 3 重項状態が混合した状態)

$$|\Gamma_4(J_z = 0)\rangle = C_1 Y_1^0 \chi(0, 0) - (C_2/\sqrt{2}) Y_1^{-1} \chi(1, 1) + (C_2/\sqrt{2}) Y_1^1 \chi(1, -1), \quad (3.3)$$

光学励起されない状態 (3 重項状態)

$$|\Gamma_3(J_z = 0)\rangle = C_1 Y_1^0 \chi(1, 0) - (C_2/\sqrt{2}) Y_1^{-1} \chi(1, 1) - (C_2/\sqrt{2}) Y_1^1 \chi(1, -1), \quad (3.4)$$

$E \perp c$ で励起される状態 (3 重項状態に部分的に 1 重項状態が混合した状態)

$$|\Gamma_6(J_z = \pm 1)\rangle = C_1 Y_1^0 \chi(1, \pm 1) - (C_2/\sqrt{2}) Y_1^{\pm 1} \chi(1, 0) \mp (C_2/\sqrt{2}) Y_1^{\pm 1} \chi(0, 0). \quad (3.5)$$

ここで球面調和関数 Y_l^m ($l = 1, m = \pm 1, 0$) は、軌道角運動量の z 軸成分に m を持つ。実数の係数 C_1, C_2 は $|C_2| \ll |C_1|$ 、 $C_1^2 + C_2^2 = 1$ の関係を満たす。 C_2 はスピン軌道相互作用によって混合した成分の混合係数を表している。 Γ_4^- バンドと Γ_6^- バンドは 500 meV も離れているため、この係数は小さな値である。光学遷移ではスピン状態は変化しないので、波動関数の中で $\chi(0, 0)$ の部分のみが光学遷移の強度を決める。 Γ_4 励起子では第 1 項目によって $E \parallel c$ の偏光で励起され、 Γ_6 励起子では第 3 項目によって $E \perp c$ の偏光で励起される。 Γ_4 励起子はスピン軌道相互作用とは無関係のもの 1 重項状態を主な成分としているために強い遷移を示す。 Γ_6 励起子はもともと 3 重項状態であり、スピン軌道相互作用によって生じた遷移成分を一部含む励起子であるので弱い遷移を示す。 Γ_3 励起子は $\chi(0, 0)$ の成分を持たないため、光学禁制な準位である。これらの励起子のエネルギー構造は図 3.3 のようになる。

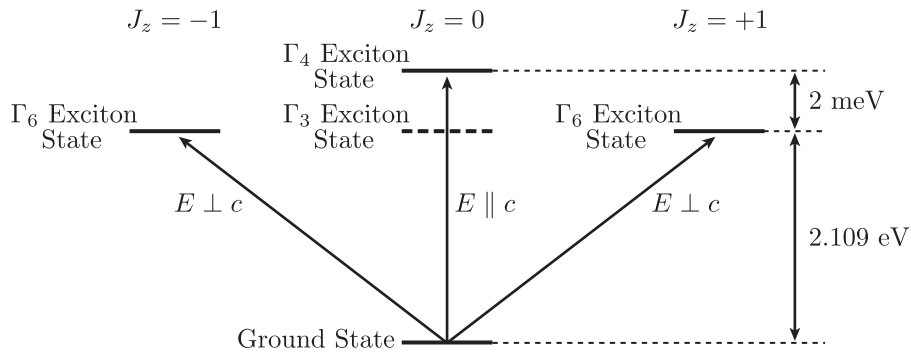


図 3.3: GaSe の励起子のエネルギー構造と遷移の偏光選択則。

電子と正孔の交換相互作用によって 1 重項状態と 3 重項状態はエネルギー的に分裂している。このエネルギー分裂に伴って Γ_4 励起子は Γ_3 と Γ_6 の励起子よりも 2 meV だけ高エネルギー側に位置する [43]。 Γ_6 励起子には 1 重項状態がわずかに混合するため、 Γ_3 励起子と Γ_6 励起子のエネルギーは厳密には一致していない。しかし、これらのエネルギーの違いは交換相互作用による分裂よりもさらに小さいため十分に無視できる。

3.2.4 実験方法

位相緩和時間 T_2 を測定する方法には通常は時間積分型の四光波混合法を用いるが、本研究では時間分解型と周波数分解型の四光波混合法を用いた。これらの方法は緩和の初期過程を詳細に調べるために適した方法である。試料の c 軸と平行な方向から光を入射するため、励起偏光は $E \perp c$ になる。そのため、励起される状態は Γ_6 励起子である。

【四光波混合測定的光学系】

四光波混合測定に用いた光学系の模式図を図 3.4 に示す。四光波混合測定を行うためには、 Γ_6 励起子の共鳴エネルギー 2.109 eV (波長に変換すると 587.9 nm) に合わせた光子エネルギーの励起パルスが必要である。この遷移エネルギーのパルスを生成するために、まず Nd:YAG レーザーの倍波 (532 nm の CW 光) をポンプ光源として受動モード同期チタンサファイアレーザーで中心波長 826 nm のパルス光を生成する。このパルス光を光パラメトリック発振器 (optical parametric oscillator, OPO) に入射して波長変換を行うことで共鳴エネルギーと一致した励起パルスを得る。OPO から出力された光パルスは中心波長 588

nm、繰り返し周波数 76 MHz、パルスの時間幅 200 fs である。このパルス光を 1/2 波長板と偏光ビームスプリッターを用いて励起用の光学経路 A、B、C と時間分解測定用の参照パルスを通る光学経路 D に分ける。1/2 波長板を用いているのは、参照パルスとして光学経路 D に分ける光の強度を調節するためである。各光学経路で通るステップモーター駆動のディレイステージを動かすことで光路長を変える。光学経路 A と B は第 1 と第 2 の励起パルスの通る経路である。これらの励起パルスの入射方向を k_A 、 k_B とすると、四光波混合信号は $2k_A - k_B$ と $2k_B - k_A$ 方向に回折される。前者は (第 1 パルス、第 2 パルス) が (k_B 、 k_A) の場合であり、後者は (第 1 パルス、第 2 パルス) が (k_A 、 k_B) の場合である。本研究では $2k_B - k_A$ 方向の四光波混合信号を測定に用いた。第 1 と第 2 の励起パルスの入射時刻をそれぞれ t_1 、 t_2 とする。これらの時間差 $\tau = t_2 - t_1$ は遅延時間と呼ばれる。各遅延時間 τ に対して四光波混合信号の時間分解測定と周波数分解測定を行った。光学経路 B の光は音響光学変調器 (acousto-optic modulator、AOM) によって周波数を +33 MHz 変調させる。この変調は時間分解測定をするために行っている。光学経路 D の光は時間分解測定用の参照パルスであり、AOM によって周波数を +40 MHz 変調させている。光学経路 C はパルスの入射時刻の時間原点を調整するために用いる経路であり、測定を行うときには光を遮断する。試料はクローズドサイクルの冷凍機内で 3.4 K に保持している。光学経路に光学チョッパーを配置し、ロックイン増幅器を用いて測定を行った。励起子分子の発生を抑えるために、2 つの励起パルスは 1/4 波長板を用いて右円偏光の光にした。

四光波混合信号の時間分解測定では、光学経路 D の参照パルスを用いてヘテロダイン検出を行った。四光波混合信号と光学経路 D の参照パルスを同軸に調整して干渉させ、フォトディテクターで検出した。AOM の変調によって周波数が変化した四光波混合信号を検出するために、スペクトラムアナライザーを用いて 26 MHz の信号を測定した。ヘテロダイン検出法の詳細については後で説明する。四光波混合信号の周波数分解測定では、信号の検出に分光器と光電子増倍管を用いた。各遅延時間 τ に対してスペクトルの測定を行うことで、スペクトル形状の遅延時間依存性を測定した。ここで、時間分解測定で用いた参照パルスは分光器に入らないように遮断して測定を行った。

【ヘテロダイン検出法】

信号光の時間分解形状を測定するために用いたヘテロダイン検出法の原理について説明する。信号光の電場 $E_s(t)$ と参照光の電場 $E_r(t)$ は次のように表せる。

$$E_s(t) = A_s(t)e^{-i(\omega_s t + \theta_s)}, \quad (3.6)$$

$$E_r(t) = A_r(t)e^{-i(\omega_r t + \theta_r)}. \quad (3.7)$$

ここで信号光と参照光の (電場の振幅、周波数、時刻 $t = 0$ での位相) を、それぞれ ($A_s(t)$ 、 ω_s 、 θ_s) と ($A_r(t)$ 、 ω_r 、 θ_r) とした。これら 2 つの電場によって作られる光の強度 I は以下のようになる。

$$\begin{aligned} I &= |E_s(t) + E_r(t)|^2 \\ &= A_s(t)^2 + A_r(t)^2 + 2A_s(t)A_r(t) \cos[(\omega_s - \omega_r)t + (\theta_s - \theta_r)]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

信号光と参照光が干渉している場合は、 $\omega_r - \omega_s$ で振動する成分が現れる。この振動成分を検出することで信号光の電場振幅 $A_s(t)$ を測定することができる。異なる 2 つの周波数の光を干渉させてその差周波を検出する方法をヘテロダイン検出法という。ヘテロダイン検出法

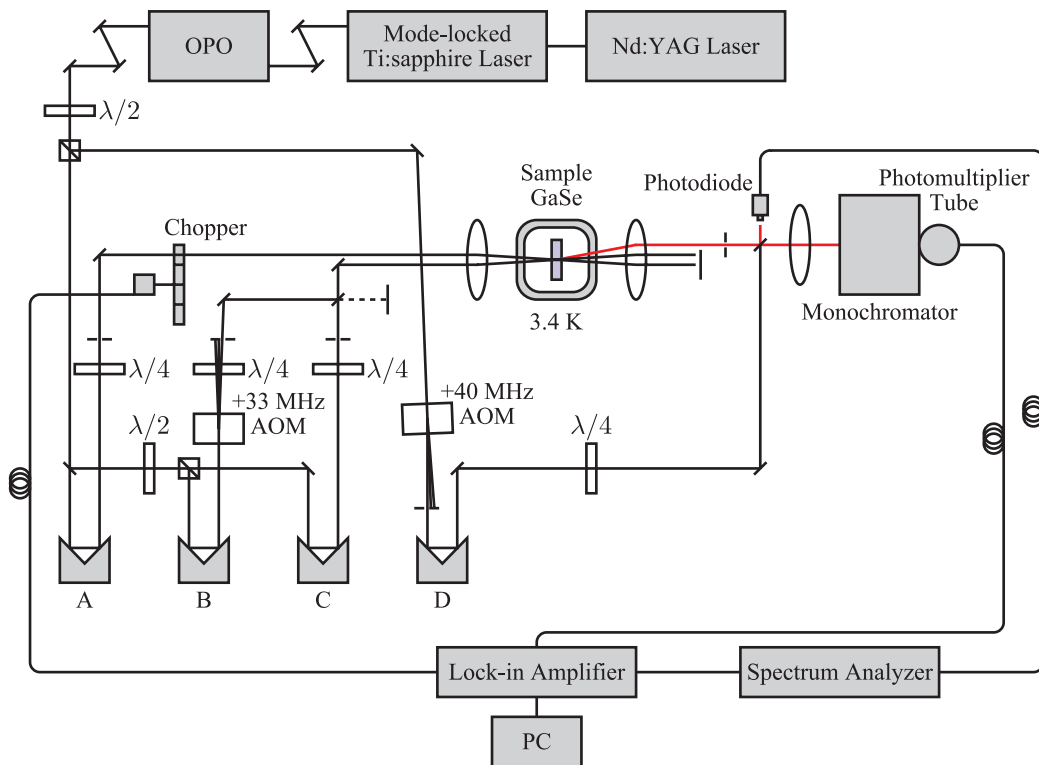


図 3.4: GaSe の励起子に対する四光波混合測定的光学系。

の最大の利点は、信号光が微弱であっても参照光を強めることで干渉成分として検出できる点である。

実際に実験で使用した方法を説明する。第 1 と第 2 の励起パルスの入射方向は k_A と k_B であり、四光波混合信号の回折方向は $2k_B - k_A$ である。OPO から出力した光の周波数を ω_0 とする。光学経路 A を通った第 1 励起パルスの周波数 ω_A は $\omega_A = \omega_0$ である。光学経路 B を通った第 2 励起パルスの周波数 ω_B は AOM によって周波数が変調されているので $\omega_B = \omega_0 + (33 \text{ MHz})$ である。 $2k_B - k_A$ 方向に回折される四光波混合信号の周波数 ω_s は $\omega_s = 2\omega_B - \omega_A = \omega_0 + (66 \text{ MHz})$ である。つまり対象とする信号光の周波数は +66 MHz の変調を受けている。光学経路 D を通った参照光の周波数 ω_r は AOM の変調によって $\omega_r = \omega_0 + (40 \text{ MHz})$ になっている。信号光と参照光の干渉成分は $\omega_s - \omega_r = (26 \text{ MHz})$ である。干渉光の検出器には光を電気信号に変換するフォトダイオードを用い、変換された電気信号からスペクトラムアナライザーを用いて 26 MHz の振動成分を検出した。以上のヘテロダイン検出によって、四光波混合信号の電場振幅を測定した。

参照光の時間幅は励起パルスと同じ 200 fs であるため、参照光は信号光に対してデルタ関数的なパルスと見なせる。そのため、光学経路 D の光路長を変えることで、参照パルスを信号光のどの時間と干渉させるかを選ぶことができる。参照パルスと信号光の関係を図 3.5 に示す。参照パルスを図の 1 から 10 まで変化させたとき、信号光の形状に沿って干渉成分の強度が変化する。フォトディテクターとスペクトラムアナライザーを用いて干渉成分のみを検出することで、信号光の時間分解形状を測定することができる。

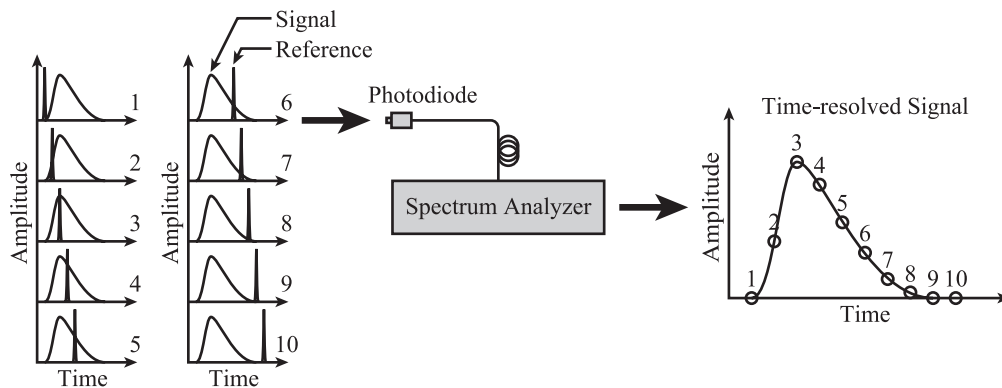


図 3.5: ヘテロダイン検出法を用いた時間分解測定の様式図。参照パルスを変位させる時間を 1 から 10 まで動かしたときに得られる時間分解形状を示した。

【時間原点の調整法】

励起パルスの時間原点の調整法について説明する。励起には光学経路 A と B のパルスを用いるが、まず光学経路 A と C のパルスを同時刻にする。このとき光学経路 B の光は遮断する。光学経路 A と C を通った光はレンズより手前で平行になっている。これらの光をレンズでピンホールに絞り、干渉が出るように光路長を調整した。2つのパルスは到達時刻が一致していないときには干渉しない。そのため、ピンホールを透過した光に干渉縞が現れるとき、光路長が一致していることが分かる。この同時刻になっている条件を入射時刻の原点とする。次に光学経路 B のパルスの入射時刻を光学経路 C のパルスの時刻に合わせる。光学経路 B と C の光は同軸化されているので、これらの光をフォトディテクターで検出する。光学経路 B の光は AOM によって周波数が変調しているため、2つのパルスが同時刻に検出されるときには 33 MHz の干渉成分が現れる。スペクトラムアナライザーを用いて、フォトディテクターの出力に 33MHz の干渉成分が現れるように光路長を調整する。これで光学経路 A、B、C の時間原点の調整が完了した。次に時間分解測定で用いる光学経路 D の参照パルスの時刻の調整を行う。図 3.4 に示すように四光波混合信号と光学経路 D の光を同軸化して、先程と同様にスペクトラムアナライザーで 26MHz の干渉成分が現れるように光路長を調整する。

3.3 GaSe 中の励起子の位相緩和測定

3.3.1 時間分解形状の測定結果

四光波混合信号の時間分解測定の結果を図 3.6 に示す。遅延時間 τ の増加に伴い、四光波混合信号の発生時刻が遅れていることが分かる。これは四光波混合の理論で説明したように、不均一広がりによってフォトンエコーが形成されるためである。注目すべき点は、信号形状の変化である。位相緩和と不均一広がりを現象論的に導入した通常の理論では、時刻 2τ を中心に左右対称なガウス関数形状としてフォトンエコーが発生する。しかし、測定結果の信号形状は非ガウス関数形状からガウス関数形状に連続的に変化していることが分かる。遅延時間 0.0 ps では時間幅の狭い時間分解形状を示すが、遅延時間 2.0 ps では幅の広いガウス関数形状に変化している。

信号形状の変化をより詳しく調べるために、信号の強度が最大値の半分になる時間 $\tau_{1/2}$ を挿入図に示す。遅延時間が 1 ps より前では、遅延時間の増加とともに $\tau_{1/2}$ が増加していることが分かる。遅延時間が 1 ps より長くなると $\tau_{1/2}$ は一定値になっている。これは 1 ps より前は時間分解形状の立ち下がりが速くなっていることを表している。現象論に基づいた通常の理論ではこの半値時間 $\tau_{1/2}$ は遅延時間に依らず一定の値になる。測定結果の 1 ps 以降の状態はこの現象論的な扱いで記述できるが、1 ps 以前の速い立ち下がりの形状は説明することができない。

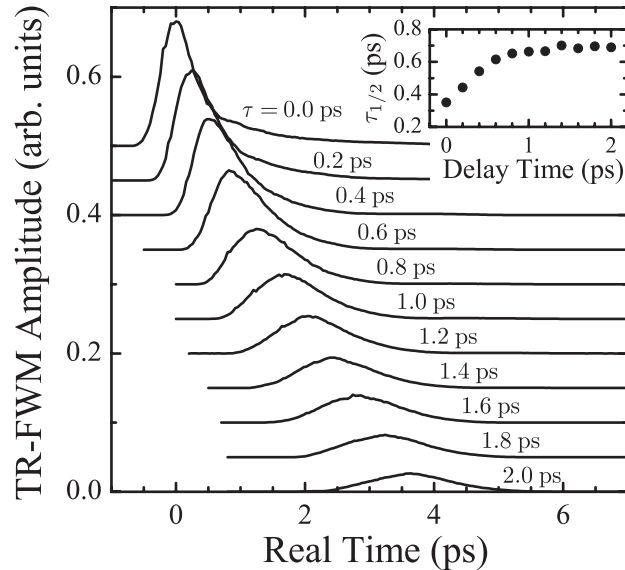


図 3.6: 時間分解四光波混合信号の遅延時間依存性。 $\tau = 0.0$ ps から 2.0 ps を 0.2 ps 間隔で表示した。挿入図は信号の立ち下がりにおける半値時間 $\tau_{1/2}$ をプロットしたものである。

3.3.2 スペクトル形状の測定結果

スペクトル測定の結果を示す前に、時間分解形状からスペクトル形状の議論を行う。図 3.7(a) は時間分解形状の測定結果を数値的にフーリエ変換したものである。遅延時間 0.0 ps では長い裾を引いたスペクトル形状になっていることが分かる。この幅の広いスペクトルは遅延時間の増加とともに幅が狭くなっていき、最終的に遅延時間に依存しないスペクトル幅に収束する。このスペクトルの尖鋭化は時間分解形状において、立ち下がり時間の変化を反映した結果である。緩和の初期である 1 ps 以前の時間領域では速い立下りの形状を示すため、スペクトル形状では広い裾が現れる。

時間分解形状のフーリエ変換から、スペクトルの尖鋭化が起きていると予想された。実際のスペクトル形状の変化を議論するために、周波数分解型の測定を行った。得られたスペクトル形状を図 3.7(b) に示す。ピーク位置は励起子波束の振動のために遅延時間に依存してわずかに変化するが [45]、スペクトル幅の変化を議論するためにピークからのエネルギー差を横軸に取って表示した。予想された通り周波数分解型の測定でも、 $\tau = 0.0$ ps では裾の広いスペクトルが観測された。遅延時間の増加に伴う尖鋭化により $\tau = 1.6$ ps では裾の広が

りが消えたスペクトルが観測されている。周波数分解測定によるスペクトル形状の変化は時間分解形状のフーリエ変換によって得られたスペクトル形状の変化と完全に一致している。

以上の時間分解測定と周波数分解測定によって、スペクトルが尖鋭化することを確認した。遅延時間の短い領域でのみ観測されたスペクトルの尖鋭化は、時間領域では緩和の初期に速い減衰が現れ、その後緩やかな減衰になることを表している。位相緩和を現象論的に導入した通常の四光波混合理論では緩和をマルコフ近似によって指数減衰として表しているため、このような実験結果を説明することができない。スペクトルの尖鋭化を説明するためには、位相緩和の初期過程について現象論ではない励起子の微視的な理論を用いる必要がある。

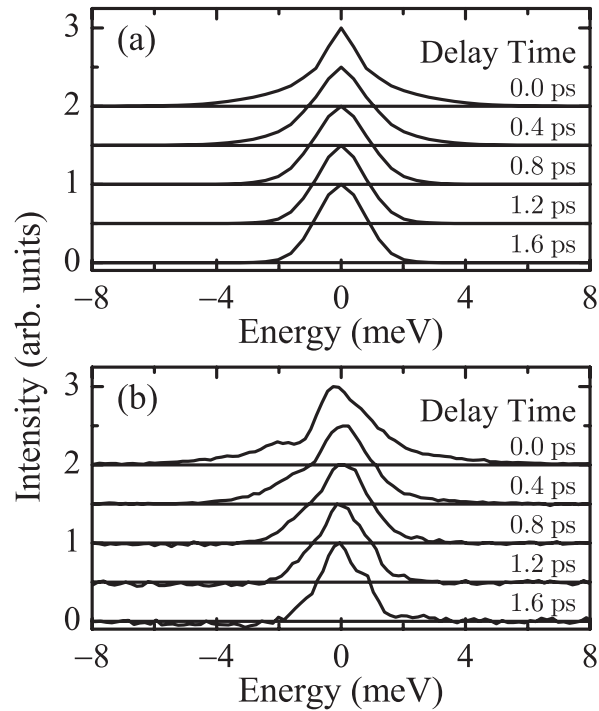


図 3.7: (a) 時間分解形状のフーリエ変換によって得られたスペクトル。(b) 周波数分解測定によって得られたスペクトル。ピークからのエネルギー差を横軸の表示とした。

3.4 GaSe の非マルコフ位相緩和の理論的解析

観測されたスペクトルの尖鋭化を説明するには、位相緩和を現象論的に導入するのではなく微視的に扱う必要がある。以下ではフォノンと相互作用する励起子の扱いについて記述する。

3.4.1 励起子とフォノン系の四光波混合理論

位相緩和の初期に観測される励起子波束の振動 [45] から、GaSe 中の励起子はフォノンとの相互作用の影響を強く受けていることが分かった。以下では、励起子とフォノン全系に対する緩和を厳密に扱った四光波混合の理論について説明する。この理論は位相緩和を微視的

に取り扱ったものであり、非マルコフ時間領域からマルコフ時間領域まで全時間領域に対して有効な理論である。

光と相互作用する励起子とフォノンの全系に対するハミルトニアン $H(\mathbf{r}, t)$ を以下のように定義する [18, 19]。

$$H(\mathbf{r}, t) = H_0 + H'(\mathbf{r}, t), \quad (3.9)$$

$$H_0 = H_{gg}|g\rangle\langle g| + H_{ee}|e\rangle\langle e|, \quad (3.10)$$

$$H_{gg} = \sum_k \hbar\omega_k \left(b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2} \right), \quad (3.11)$$

$$H_{ee} = H_{gg} + \hbar\omega_{eg} + V, \quad (3.12)$$

$$V = - \sum_k g_k (b_k + b_k^\dagger), \quad (3.13)$$

$$H'(\mathbf{r}, t) = -\boldsymbol{\mu}_{ge} \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t)|g\rangle\langle e| - \boldsymbol{\mu}_{eg} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)|e\rangle\langle g|, \quad (3.14)$$

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{ge}|g\rangle\langle e| + \boldsymbol{\mu}_{eg}|e\rangle\langle g|. \quad (3.15)$$

H_0 は非摂動ハミルトニアン、 H' は光と物質の相互作用ハミルトニアンを表す。 H_{gg} 、 H_{ee} 、 V は電子状態については c 数であるがフォノンによる熱浴 (reservoir) についての演算子を含んでいる。 H_{gg} と H_{ee} は基底状態と励起子状態のエネルギーであり、2準位間の平均エネルギーを $\hbar\omega_{eg}$ とする。 V は励起子とフォノンの相互作用エネルギーを表し、 g_k は波数 k に対応したエネルギー $\hbar\omega_k$ を持つフォノンとの相互作用の結合係数である。ここで、エネルギー $\hbar\omega_k$ のフォノンの生成 (消滅) 演算子 b_k^\dagger (b_k) は、原子核位置の変位を表す一般化座標 q_k と共役な運動量 p_k によって次のように定義される。

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}}(\omega_k q_k + ip_k), \quad b_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}}(\omega_k q_k - ip_k). \quad (3.16)$$

双極子モーメントは式 (3.15) で与えられる。双極子モーメントは電子状態に対するものであるため、熱浴による変化は十分に小さく無視した。電子状態と熱浴の状態を考える場合、これらは直積の関係にある。つまり、任意の演算子 A の全状態のトレース $\text{Tr}[A]$ は電子状態のトレース $\text{Tr}_{\text{el}}[A]$ と熱浴の状態のトレース $\text{Tr}_{\text{R}}[A]$ を用いて、 $\text{Tr}[A] = \text{Tr}_{\text{el}}[\text{Tr}_{\text{R}}[A]] = \text{Tr}_{\text{R}}[\text{Tr}_{\text{el}}[A]]$ である。以下では空間の座標ベクトル \mathbf{r} を省略するが、明示が必要な場合は再び書き表すことにする。また $\boldsymbol{\mu}$ と $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ は空間ベクトルで書き表されているが、1次元で本質は変わらない。そのためスカラーに省略して書くことにする。

密度行列の運動方程式は次のように表される。

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[H_0 + H'(t), \rho(t)]. \quad (3.17)$$

ただし任意の演算子 A, B に対して交換関係は $[A, B] = AB - BA$ としている。密度行列の初期条件として以下の基底状態を考える。

$$\rho(-\infty) = |g\rangle\langle g|\rho_{\text{R}}, \quad (3.18)$$

$$\rho_{\text{R}} = \frac{e^{-\beta H_{gg}}}{\text{Tr}_{\text{R}}[e^{-\beta H_{gg}}]}. \quad (3.19)$$

ρ_R は熱浴についての演算子である。ここで、ボルツマン定数 k_B と温度 T で表される値 $\beta = 1/k_B T$ を用いた。密度行列の運動方程式を以下の相互作用表示を用いて書き換える。

$$H'_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} H'(t) e^{-iH_0 t/\hbar}, \quad (3.20)$$

$$\rho_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \rho(t) e^{-iH_0 t/\hbar}. \quad (3.21)$$

相互作用表示を用いると式 (3.17) は次のように表される。

$$\frac{d}{dt} \rho_I(t) = -\frac{i}{\hbar} [H'_I(t), \rho_I(t)]. \quad (3.22)$$

密度行列を電場のべき乗として $\rho(t) = \rho^{(0)}(t) + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \rho^{(3)}(t) + \dots$ と摂動展開する。初期条件より $\rho_I^{(0)}(t) = \rho(-\infty)$ である。電場の3次の項を考えると次のようになる。

$$\begin{aligned} \rho_I^{(3)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_3 [H'_I(t_3), \rho_I^{(2)}(t_3)] \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 [H'_I(t_3), [H'_I(t_2), \rho_I^{(1)}(t_2)]] \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 [H'_I(t_3), [H'_I(t_2), [H'_I(t_1), \rho_I^{(0)}(t_1)]]] \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 [H'_I(t_3), [H'_I(t_2), [H'_I(t_1), |g\rangle\langle g| \rho_R]]]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

双極子モーメント $\mu = \mu_{ge}|g\rangle\langle e| + \mu_{eg}|e\rangle\langle g|$ を用いて、分極 $P(t)$ は以下のように表される。

$$\begin{aligned} P(t) + P^*(t) &= \text{Tr}_R[\text{Tr}_{el}[\mu\rho(t)]] \\ &= \text{Tr}_R[\mu_{ge}\rho_{eg}(t) + \mu_{eg}\rho_{ge}(t)] \\ &= \mu_{ge} \text{Tr}_R[\rho_{eg}(t)] + \mu_{eg} \text{Tr}_R[\rho_{ge}(t)]. \end{aligned} \quad (3.24)$$

最終式の第2項目は第1項目の複素共役である。この結果から、密度行列の eg 成分 $\rho_{eg}(t)$ を計算することで3次の分極が求まることが分かる。

式 (3.23) の交換関係を展開すると8つの項から成ることが分かる。この中から eg 成分となる項のみを取り出すことにする。基底状態 $|g\rangle\langle g|$ に摂動ハミルトニアンを3回作用させて $|e\rangle\langle g|$ になる項はダイアグラムを用いることで見つけることができる。以下にケット状態 ($|i\rangle$) とブラ状態 ($\langle i|$) ($i = g, e$) の変化について説明する。相互作用表示での摂動ハミルトニアン $H'_I(t)$ に含まれる電子状態についての演算子は非対角成分 $|g\rangle\langle e|$ 、 $|e\rangle\langle g|$ のみである。そのため次の性質が分かる。

$$\left\{ \begin{array}{ll} H'_I(t) \text{ を左から作用させると} & |g\rangle \rightarrow |e\rangle \text{ or } |e\rangle \rightarrow |g\rangle. \\ \text{ケットの状態を入れ換える。} & \\ H'_I(t) \text{ を右から作用させると} & \langle g| \rightarrow \langle e| \text{ or } \langle e| \rightarrow \langle g|. \\ \text{ブラの状態を入れ換える。} & \end{array} \right.$$

この性質をダイアグラムに用いると図 3.8 のように求めることができる。上の線がケットの状態、下の線がブラの状態である。この図から $|g\rangle\langle g|$ に摂動ハミルトニアンを3回作用させ

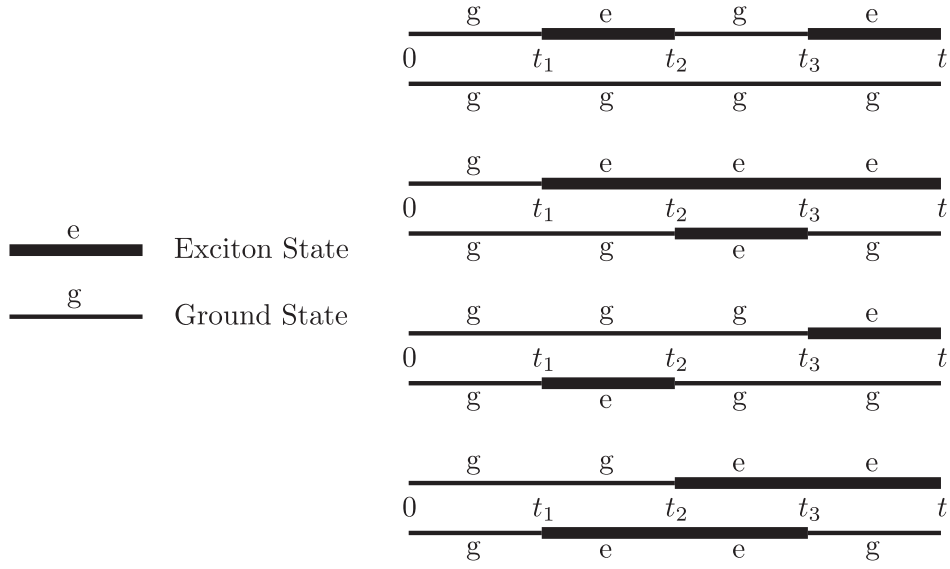


図 3.8: 3 次摂動のダイアグラム。

て $|e\rangle\langle g|$ になる項は 4 つあることが分かる。4 つの項を式で表すと次のようになる。交換関係は $[A, B] = AB - BA = AB + B(-A)$ であるので、摂動ハミルトニアンを右から作用させる場合はマイナスをつける。

$$\left\{ \begin{array}{l} H_1'(t_3)H_1'(t_2)H_1'(t_1) |g\rangle\langle g|\rho_R, \\ H_1'(t_1) |g\rangle\langle g|\rho_R (-H_1'(t_2))(-H_1'(t_3)), \\ H_1'(t_3) |g\rangle\langle g|\rho_R (-H_1'(t_1))(-H_1'(t_2)), \\ H_1'(t_2) |g\rangle\langle g|\rho_R (-H_1'(t_1))(-H_1'(t_3)). \end{array} \right. \quad (3.25)$$

この 4 つの項をまとめて密度行列の eg 成分 $\rho_{eg}^{(3)}(t) = \langle e|\rho^{(3)}(t)|g\rangle$ は次のように書かれる。

$$\begin{aligned} \langle e|\rho^{(3)}(t)|g\rangle &= \langle e|e^{-iH_0t/\hbar}\rho_1^{(3)}(t)e^{iH_0t/\hbar}|g\rangle \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 e^{-iH_{ee}t/\hbar} \\ &\quad \times \left\{ e^{iH_{ee}t_3/\hbar}(-\mu_{eg}E(t_3))e^{-iH_{gg}(t_3-t_2)/\hbar}(-\mu_{ge}E^*(t_2)) \right. \\ &\quad \quad \times e^{-iH_{ee}(t_2-t_1)/\hbar}(-\mu_{eg}E(t_1))e^{-iH_{gg}t_1/\hbar}\rho_R \\ &\quad + e^{iH_{ee}t_1/\hbar}(-\mu_{eg}E(t_1))e^{-iH_{gg}t_1/\hbar}\rho_R e^{iH_{gg}t_2/\hbar}(-\mu_{ge}E^*(t_2)) \\ &\quad \quad \times e^{-iH_{ee}(t_2-t_3)/\hbar}(-\mu_{eg}E(t_3))e^{-iH_{gg}t_3/\hbar} \\ &\quad + e^{iH_{ee}t_3/\hbar}(-\mu_{eg}E(t_3))e^{-iH_{gg}t_3/\hbar}\rho_R e^{iH_{gg}t_1/\hbar}(-\mu_{ge}E^*(t_1)) \\ &\quad \quad \times e^{-iH_{ee}(t_1-t_2)/\hbar}(-\mu_{eg}E(t_2))e^{-iH_{gg}t_2/\hbar} \\ &\quad + e^{iH_{ee}t_2/\hbar}(-\mu_{eg}E(t_2))e^{-iH_{gg}t_2/\hbar}\rho_R e^{iH_{gg}t_1/\hbar}(-\mu_{ge}E^*(t_1)) \\ &\quad \quad \times e^{-iH_{ee}(t_1-t_3)/\hbar}(-\mu_{eg}E(t_3))e^{-iH_{gg}t_3/\hbar} \\ &\quad \left. \right\} e^{iH_{gg}t/\hbar}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

この結果を式 (3.24) に代入して分極 $P(t)$ を求めることができる。式 (3.19) より ρ_R と H_{gg} は交換することが分かる。例えば $e^{-iH_{gg}t_1/\hbar}\rho_R = \rho_R e^{-iH_{gg}t_1/\hbar}$ である。この規則を用いて式

変形を行うと次のようになる。

$$\begin{aligned}
P(t) &= \mu_{ge} \text{Tr}_R[\rho_{eg}(t)] \\
&= -\frac{i\mu_{ge}^4}{\hbar^3} \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \\
&\quad \times \left\{ E(t_3)E^*(t_2)E(t_1) \right. \\
&\quad \times \text{Tr}_R[e^{-iH_{ee}(t-t_3)/\hbar} e^{-iH_{gg}(t_3-t_2)/\hbar} e^{-iH_{ee}(t_2-t_1)/\hbar} \rho_R e^{iH_{gg}(t-t_1)/\hbar} \\
&\quad \quad + e^{-iH_{ee}(t-t_1)/\hbar} \rho_R e^{iH_{gg}(t_2-t_1)/\hbar} e^{iH_{ee}(t_3-t_2)/\hbar} e^{iH_{gg}(t-t_3)/\hbar}] \\
&\quad + E(t_3)E(t_2)E^*(t_1) \\
&\quad \times \text{Tr}_R[e^{-iH_{ee}(t-t_3)/\hbar} e^{-iH_{gg}(t_3-t_1)/\hbar} \rho_R e^{iH_{ee}(t_2-t_1)/\hbar} e^{iH_{gg}(t-t_2)/\hbar} \\
&\quad \quad + e^{-iH_{ee}(t-t_2)/\hbar} e^{-iH_{gg}(t_2-t_1)/\hbar} \rho_R e^{iH_{ee}(t_3-t_1)/\hbar} e^{iH_{gg}(t-t_3)/\hbar}] \\
&\quad \left. \right\}. \tag{3.27}
\end{aligned}$$

以下では2パルス励起の四光波混合について考える。入射電場は第1パルスを時刻 $t = 0$ に、第2パルスを時刻 $t = \tau$ に入射する場合を考える。

$$E(\mathbf{r}, t) = E_1(t) \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + E_2(t - \tau) \exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)]. \tag{3.28}$$

ここで ω は励起パルスの周波数であり、第1と第2の励起パルスの入射方向を \mathbf{k}_1 、 \mathbf{k}_2 とした。 $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ 方向に回折される四光波混合信号は、時間の順序を考えると $E(t_3)E(t_2)E^*(t_1)$ に比例する項である。式 (3.27) から四光波混合信号は次のようになる。

$$\begin{aligned}
P(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)(\mathbf{r}, t) &= -\frac{i\mu_{ge}^4}{\hbar^3} \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 E_2(t_3 - \tau) E_2(t_2 - \tau) E_1^*(t_1) \\
&\quad \times \exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \exp[-i\omega(t_3 + t_2 - t_1)] \\
&\quad \times \text{Tr}_R[e^{-iH_{ee}(t-t_3)/\hbar} e^{-iH_{gg}(t_3-t_1)/\hbar} \rho_R e^{iH_{ee}(t_2-t_1)/\hbar} e^{iH_{gg}(t-t_2)/\hbar} \\
&\quad \quad + e^{-iH_{ee}(t-t_2)/\hbar} e^{-iH_{gg}(t_2-t_1)/\hbar} \rho_R e^{iH_{ee}(t_3-t_1)/\hbar} e^{iH_{gg}(t-t_3)/\hbar}]. \tag{3.29}
\end{aligned}$$

個々の入射パルスの時間幅は十分短く、デルタ関数パルスと考えてよいとする。パルス j のパルス面積を θ_j 、入射時刻を t_j とすると次のように表される。

$$\theta_j = \frac{\mu_{ge}}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt E_j(t), \tag{3.30}$$

$$E_j(t - t_j) = \frac{\hbar}{\mu_{ge}} \theta_j \delta(t - t_j). \tag{3.31}$$

式 (3.29) にこのデルタ関数パルスを代入して計算を行う。ここで、 $\Theta(t)$ はヘヴィサイドの階段関数であり、 $t < 0$ では $\Theta(t) = 0$ 、 $t = 0$ では $\Theta(t) = 1/2$ 、 $0 < t$ では $\Theta(t) = 1$ と定義する。パルス面積に含まれる双極子モーメントを簡単のために $\mu_{ge} = \mu_{eg}$ とすると、次のようになる。

$$\begin{aligned}
P^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}(\mathbf{r}, t) &= -i\mu_{ge}\theta_2^2\theta_1\Theta(t - \tau)\Theta(\tau)\exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}]\exp[-2i\omega\tau] \\
&\quad \times \text{Tr}_R[e^{-iH_{ee}(t-\tau)/\hbar}e^{-iH_{gg}\tau/\hbar}\rho_R e^{iH_{ee}\tau/\hbar}e^{iH_{gg}(t-\tau)/\hbar}] \\
&\quad (H_{ee} = H_{gg} + \hbar\omega_{eg} + V \text{ を代入して } H_{ee} \text{ を消去する}) \\
&= -i\mu_{ge}\theta_2^2\theta_1\Theta(t - \tau)\Theta(\tau)\exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}]\exp[-2i\omega\tau]\exp[-i\omega_{eg}(t - 2\tau)] \\
&\quad \times \text{Tr}_R[e^{-i(H_{gg}+V)(t-\tau)/\hbar}e^{-iH_{gg}\tau/\hbar}\rho_R e^{i(H_{gg}+V)\tau/\hbar}e^{iH_{gg}(t-\tau)/\hbar}]. \tag{3.32}
\end{aligned}$$

熱浴のトレースを求めるために、次のような時間発展の形式を用いる。 $V(t)$ を次の式で定義する。

$$V(t) = e^{iH_{gg}t/\hbar}V e^{-iH_{gg}t/\hbar}, \tag{3.33}$$

$$e^{-i(H_{gg}+V)(t_2-t_1)/\hbar} = e^{-iH_{gg}t_2/\hbar} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt' V(t')\right] e^{iH_{gg}t_1/\hbar}. \tag{3.34}$$

これらを用いて熱浴についてのトレース部分を式変形する。

$$\begin{aligned}
&\text{Tr}_R[e^{-i(H_{gg}+V)(t-\tau)/\hbar}e^{-iH_{gg}\tau/\hbar}\rho_R e^{i(H_{gg}+V)\tau/\hbar}e^{iH_{gg}(t-\tau)/\hbar}] \\
&= \text{Tr}_R[e^{i(H_{gg}+V)\tau/\hbar}e^{iH_{gg}(t-\tau)/\hbar}e^{-i(H_{gg}+V)(t-\tau)/\hbar}e^{-iH_{gg}\tau/\hbar}\rho_R] \\
&= \text{Tr}_R\left[\exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^0 dt' V(t')\right] e^{iH_{gg}\tau/\hbar}e^{iH_{gg}(t-\tau)/\hbar} \right. \\
&\quad \left. \times e^{-iH_{gg}t/\hbar} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^t dt' V(t')\right] e^{iH_{gg}\tau/\hbar}e^{-iH_{gg}\tau/\hbar}\rho_R\right] \\
&= \text{Tr}_R\left[\exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau} dt' V(t')\right] \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^t dt' V(t')\right] \rho_R\right]. \tag{3.35}
\end{aligned}$$

$\langle A \rangle = \text{Tr}_R[A\rho_R]$ と定義し、キュムラント展開を 2 次まで行う。付録の指数演算子の計算で示すように、任意の演算子 A, B に対する 2 次までのキュムラント展開は

$$\begin{aligned}
\langle e^A e^B \rangle &\simeq \exp[\langle A \rangle + \langle B \rangle] \exp\left[\frac{1}{2}\left\{\left(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2\right) + 2\left(\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle\right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \left(\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2\right)\right\}\right], \tag{3.36}
\end{aligned}$$

である。この式を用いて、相互作用 V の 2 次まで展開すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
&\left\langle \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau} dt' V(t')\right] \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^t dt' V(t')\right] \right\rangle \\
&= \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \langle V \rangle (t - 2\tau)\right] \exp\left[-\frac{1}{2\hbar^2} \left(\int_0^{\tau} dt_1 \int_0^{\tau} dt_2 \left(\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 2 \int_0^{\tau} dt_1 \int_{\tau}^t dt_2 \left(\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \int_{\tau}^t dt_1 \int_{\tau}^t dt_2 \left(\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right) \right]. \tag{3.37}
\end{aligned}$$

ここで、 $\langle V(t) \rangle$ は時間に依らず $\langle V(t) \rangle = \langle V \rangle$ である。

次に重積分の部分を式変形していく。 $S(t)$ を次のように定義する。

$$S(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \left(\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2 \right). \quad (3.38)$$

被積分関数 $\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2$ はフォノン相互作用の相関関数と呼ばれ、後で示すように $i(t_1 - t_2)$ の関数である。そのため複素共役 $S^*(t)$ は次のようになる。

$$S^*(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left(\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2 \right). \quad (3.39)$$

$S(t)$ と $S^*(t)$ の積分領域を図 3.9 に示す。式 (3.37) の重積分の積分領域を図 3.10 のように移動させることで、 $S(t)$ と $S^*(t)$ を用いた式に変形する。

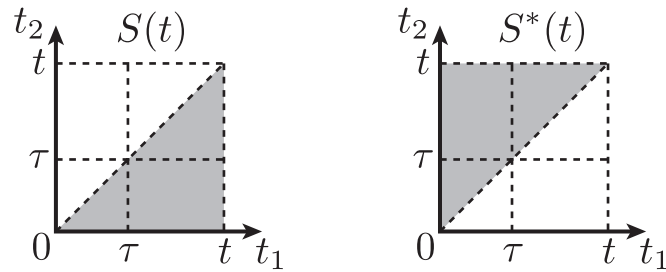


図 3.9: $S(t)$ と $S^*(t)$ の積分領域。

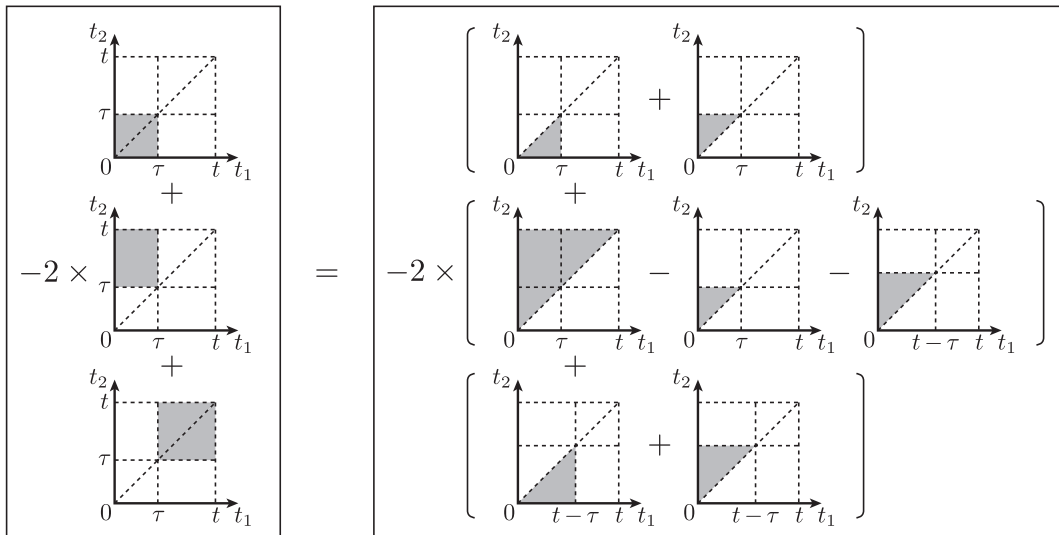


図 3.10: 積分領域の変換。

$$\begin{aligned}
& \left\langle \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau dt' V(t') \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_\tau^t dt' V(t') \right] \right\rangle \\
&= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \langle V \rangle (t - 2\tau) \right] \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ \left(S(\tau) + S^*(\tau) \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 2 \left(S^*(t) - S^*(\tau) - S^*(t - \tau) \right) + \left(S(t - \tau) + S^*(t - \tau) \right) \right\} \right] \\
&= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \langle V \rangle (t - 2\tau) \right] \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ \left(S(t - \tau) + 3S^*(t - \tau) \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \left(S(\tau) + 3S^*(\tau) \right) - 2S^*(t) \right\} \right]. \quad (3.40)
\end{aligned}$$

以上をまとめると次の式になる。

$$\begin{aligned}
P^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}(\mathbf{r}, t) &= -i\mu_{\text{ge}}\theta_2^2\theta_1\Theta(t - \tau)\Theta(\tau) \exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \exp[-2i\omega\tau] \\
&\quad \times \exp[-i\omega_{\text{eg}}(t - 2\tau)] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \langle V \rangle (t - 2\tau) \right] \\
&\quad \times \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ \left(S(t - \tau) + 3S^*(t - \tau) \right) + \left(S(\tau) + 3S^*(\tau) \right) - 2S^*(t) \right\} \right]. \quad (3.41)
\end{aligned}$$

これまで1つの分極について計算していたが、以下では励起子の遷移エネルギー $\hbar\omega_{\text{eg}}$ についての不均一広がりを考慮する。中心周波数を ω_0 、不均一幅を σ_i とする。遷移エネルギーの分布関数 $g(\omega_{\text{eg}})$ をガウス関数と仮定する。

$$g(\omega_{\text{eg}}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma_i} \exp \left[-\frac{(\omega_{\text{eg}} - \omega_0)^2}{\sigma_i^2} \right]. \quad (3.42)$$

入射電場の周波数 ω を分布の中心周波数 ω_0 に合わせることにする。つまり式 (3.41) で出てくる $\exp[-2i\omega\tau]$ は $\exp[-2i\omega_0\tau]$ である。不均一幅の影響は以下の積分によって計算される。

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{\text{eg}} g(\omega_{\text{eg}}) \exp[-2i\omega_0\tau] \exp[-i\omega_{\text{eg}}(t - 2\tau)] = \exp[-i\omega_0 t] \exp \left[-\frac{\sigma_i^2}{4} (t - 2\tau)^2 \right]. \quad (3.43)$$

この式から不均一幅を考慮した分極は次のようになることが分かる。

$$\begin{aligned}
P_{\text{inhomo}}^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}(\mathbf{r}, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{\text{eg}} g(\omega_{\text{eg}}) P^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}(\mathbf{r}, t) \\
&= -i\mu_{\text{ge}}\theta_2^2\theta_1\Theta(t - \tau)\Theta(\tau) \exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \exp[-i\omega_0 t] \\
&\quad \times \exp \left[-\frac{\sigma_i^2}{4} (t - 2\tau)^2 \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \langle V \rangle (t - 2\tau) \right] \\
&\quad \times \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ \left(S(t - \tau) + 3S^*(t - \tau) \right) + \left(S(\tau) + 3S^*(\tau) \right) - 2S^*(t) \right\} \right]. \quad (3.44)
\end{aligned}$$

相関関数の積分値 $S(t)$ を実部と虚部に分解して考える。 $S(t)$ の実部と虚部を

$$R(t) = \text{Re}[S(t)], \quad I(t) = \text{Im}[S(t)], \quad (3.45)$$

とする。\$S(t) = R(t) + iI(t)\$ を用いると式 (3.44) は次の形に書き換えられる。

$$\begin{aligned}
P_{\text{inhomo}}^{(2k_2-k_1)}(\mathbf{r}, t) &= -i\mu_{ge}\theta_2^2\theta_1\Theta(t-\tau)\Theta(\tau)\exp[i(2\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}]\exp[-i\omega_0t] \\
&\times \exp\left[-\frac{\sigma_1^2}{4}(t-2\tau)^2\right]\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\langle V\rangle(t-2\tau)\right] \\
&\times \exp\left[-\left(2R(t-\tau)+2R(\tau)-R(t)\right)\right] \\
&\times \exp\left[-i\left(-I(t-\tau)-I(\tau)+I(t)\right)\right]. \tag{3.46}
\end{aligned}$$

この式が最終的に得られた四光波混合信号の分極を表す式である。時間分解形状は分極の振幅として \$|P_{\text{inhomo}}^{(2k_2-k_1)}(\mathbf{r}, t)| \propto \exp[-\sigma_1^2(t-2\tau)^2/4]\exp[-(2R(t-\tau)+2R(\tau)-R(t))]\$ の形で求められる。位相緩和時間 \$T_2\$ を現象論的に導入した場合は \$|P_{\text{inhomo}}^{(2k_2-k_1)}(\mathbf{r}, t)| \propto \exp[-\sigma_1^2(t-2\tau)^2/4]\exp[-t/T_2]\$ であることと比較して、緩和形状は \$R(t)\$ によって決定されることが分かる。位相項に含まれる \$I(t)\$ は時間分解形状に影響を与えないが、スペクトルの中心エネルギーをわずかに変化させる。この四光波混合信号の式は相互作用の時間的な相関関数によって決まるため、フォノン相互作用に限らず他の相互作用に対しても適用することができる。

3.4.2 相互作用の相関関数と相関時間

2回の相互作用の間に生じる相関は時間とともに失われる。そのため、相関関数の実部 \$\text{Re}[\langle V(t)V(0)\rangle - \langle V\rangle^2]\$ は時間 \$t\$ の増加に伴って減少する関数形状になる。相関が失われた後の時間領域 (\$|\text{Re}[\langle V(t)V(0)\rangle - \langle V\rangle^2]| \ll 1\$) はマルコフ時間領域と呼ばれ、現象論的な位相緩和と同じ指数減衰を示す。これに対して、相関が維持されている時間領域は非マルコフ時間領域と呼ぶ。非マルコフ時間領域の緩和形状を扱う場合は上述の相関関数を考慮しなければならない。時間領域によって異なるこれらの緩和形状は、相関が維持される時間の長さを表す「相関時間 \$\tau_c\$」によって分けて考えられる。以下では非マルコフ時間領域 (\$t \ll \tau_c\$) とマルコフ時間領域 (\$\tau_c \ll t\$) に対して、\$R(t)\$ の形状を議論する。

【非マルコフ時間領域】

非マルコフ時間領域の相関関数の積分について近似解を議論する。相関が維持されている時間領域 (\$t \ll \tau_c\$) を考えると、時刻ゼロでの値を用いて \$\langle V(t)V(0)\rangle - \langle V\rangle^2 \simeq \langle V(0)V(0)\rangle - \langle V\rangle^2\$ と近似できる。時間分解形状を決定する \$R(t)\$ は次のようになる。

$$\begin{aligned}
R(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \text{Re}[\langle V(t_1)V(t_2)\rangle - \langle V\rangle^2] \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt'(t-t') \text{Re}[\langle V(t')V(0)\rangle - \langle V\rangle^2] \\
&\simeq \frac{1}{\hbar^2} \text{Re}[\langle V(0)V(0)\rangle - \langle V\rangle^2] \int_0^t dt'(t-t') \\
&= \frac{D^2}{2} t^2. \tag{3.47}
\end{aligned}$$

ただし、\$D^2 = (1/\hbar^2)\text{Re}[\langle V(0)V(0)\rangle - \langle V\rangle^2]\$ とした。式の変形では、\$t_1 - t_2\$ を変数とする関数 \$f(t_1 - t_2)\$ の重積分は \$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 f(t_1 - t_2) = \int_0^t dt'(t-t')f(t')\$ と変換できることを

用いた。この近似式を式 (3.46) に代入することで、非マルコフ時間領域での時間分解形状は次のように求まる。

$$\begin{aligned} |P_{\text{inhomo}}^{(2k_2-k_1)}(\mathbf{r}, t)| &\propto \exp\left[-\frac{\sigma_i^2}{4}(t-2\tau)^2\right] \exp\left[-\frac{D^2}{2}(t-2\tau)^2\right] \\ &= \exp\left[-\frac{\sigma_{\text{tot}}^2}{4}(t-2\tau)^2\right]. \end{aligned} \quad (3.48)$$

ただし、 $\sigma_{\text{tot}}^2 = \sigma_i^2 + 2D^2$ とした。この式から、非マルコフ時間領域では相関関数の影響で本来の不均一広がり σ_i よりも広いスペクトル線幅になることが分かる。この幅の広いスペクトルは非マルコフ時間領域に現れ、以下に説明するようにマルコフ時間領域では元のスペクトル幅に戻るようになる。

【マルコフ時間領域】

マルコフ時間領域の相関関数の積分について近似解を議論する。相関関数が値を持つのは相関時間の間であることを考えると、積分値 $\int_0^t dt'(t-t')\text{Re}[\langle V(t')V(0) \rangle - \langle V \rangle^2]$ の変数 t' は $t' \ll \tau_c$ に制限されることが分かる。マルコフ時間領域を相関が失われた時間領域時間領域 ($\tau_c \ll t$) として考える。このとき $\int_0^t dt'(t-t')\text{Re}[\langle V(t')V(0) \rangle - \langle V \rangle^2] \simeq t \int_0^\infty dt' \text{Re}[\langle V(t')V(0) \rangle - \langle V \rangle^2]$ と近似できる。時間分解形状を決定する $R(t)$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} R(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \text{Re}[\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2] \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt'(t-t') \text{Re}[\langle V(t')V(0) \rangle - \langle V \rangle^2] \\ &\simeq \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt' \text{Re}[\langle V(t')V(0) \rangle - \langle V \rangle^2] t \\ &= \frac{1}{T_2} t. \end{aligned} \quad (3.49)$$

ただし、 $1/T_2 = (1/\hbar^2) \int_0^\infty dt' \text{Re}[\langle V(t')V(0) \rangle - \langle V \rangle^2]$ である。この近似式を式 (3.46) に代入することで、マルコフ時間領域での時間分解形状は次のように求まる。

$$|P_{\text{inhomo}}^{(2k_2-k_1)}(\mathbf{r}, t)| \propto \exp\left[-\frac{\sigma_i^2}{4}(t-2\tau)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}t\right]. \quad (3.50)$$

この結果は、通常の四光波混合理論と同じく位相緩和時間 T_2 で指数減衰する緩和形状と不均一広がりによるガウス関数形状の積になっている。非マルコフ時間領域では σ_{tot} のスペクトル幅であったが、マルコフ時間領域では本来の不均一広がり幅 σ_i に戻っていることが分かる。つまり、緩和の初期には σ_{tot} のスペクトル幅を持ち、緩和が進むとスペクトルが尖鋭化して本来の不均一広がり σ_i に収束する。実験で観測されたスペクトルの尖鋭化は非マルコフ時間領域からマルコフ時間領域に移行する過程を直接表す結果であることが分かる。

3.4.3 励起子とフォノンの相互作用による相関関数

実験結果を定量的に評価するためには、相関関数の積分である $S(t)$ を具体的に求める必要がある。以下では励起子とフォノンの相互作用 V を実際に代入して計算していく。その

前にまずフォノンの分布関数について記述する。分配関数 Z を次のように定義する。

$$Z = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_k(n_k+1/2)}. \quad (3.51)$$

これを用いて計算するとエネルギーが $\hbar\omega_k$ である粒子について粒子数の期待値 $n(\omega_k)$ はボース・アインシュタイン分布関数になる。

$$n(\omega_k) = \frac{\sum_{n_k=0}^{\infty} n_k e^{-\beta\hbar\omega_k(n_k+1/2)}}{Z} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1}. \quad (3.52)$$

1, n_k についてその期待値は次のようになる。

$$\frac{\sum_{n_k=0}^{\infty} 1 e^{-\beta\hbar\omega_k(n_k+1/2)}}{Z} = 1, \quad \frac{\sum_{n_k=0}^{\infty} n_k e^{-\beta\hbar\omega_k(n_k+1/2)}}{Z} = n(\omega_k). \quad (3.53)$$

次に実際にフォノン相互作用について期待値を計算する。相関関数 $\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2 = \text{Tr}_R[V(t_1)V(t_2)\rho_R] - (\text{Tr}_R[V\rho_R])^2$ のトレースを実行するためにフォノンについての多体波動関数を用いる。エネルギー $\hbar\omega_k$ に n_k 個の粒子がいる状態 ($k = 1, 2, 3, \dots$) を $|\{n_1, n_2, n_3, \dots\}\rangle$ と書くことにする。相関関数のトレースは次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle V(t_1)V(t_2) \rangle &= \text{Tr}_R[V(t_1)V(t_2)\rho_R] \\ &= \left(\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \right) \langle \{n_1, n_2, n_3, \dots\} | V(t_1)V(t_2)\rho_R | \{n_1, n_2, n_3, \dots\} \rangle \\ &= \left(\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \right) \left\{ \langle \{n_1, n_2, n_3, \dots\} | V(t_1)V(t_2) | \{n_1, n_2, n_3, \dots\} \rangle \right. \\ &\quad \left. \times \frac{e^{-\beta \sum_l \hbar\omega_l(n_l+1/2)}}{(\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots) e^{-\beta \sum_l \hbar\omega_l(n_l+1/2)}} \right\}, \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \text{Tr}_R[V\rho_R] \\ &= \left(\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \right) \left\{ \langle \{n_1, n_2, n_3, \dots\} | V | \{n_1, n_2, n_3, \dots\} \rangle \right. \\ &\quad \left. \times \frac{e^{-\beta \sum_l \hbar\omega_l(n_l+1/2)}}{(\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots) e^{-\beta \sum_l \hbar\omega_l(n_l+1/2)}} \right\}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

$|\{n_1, n_2, n_3, \dots\}\rangle$ に $V(t)$ を 2 回作用させて再び $|\{n_1, n_2, n_3, \dots\}\rangle$ に戻るためには、同じフォノンに対して生成演算子と消滅演算子を一回ずつ作用させなければならない。その他の場合は状態が直交するためゼロになる。また、相互作用が一度しか作用しない場合も状態が直交するためゼロになる。そのため式 (3.55) は $\langle V \rangle = 0$ であり、相関関数は $\langle V(t_1)V(t_2) \rangle$ になる。式 (3.54) のゼロにならない成分は次のようになる。

$$\begin{aligned} &\langle \{n_1, n_2, n_3, \dots\} | V(t_1)V(t_2) | \{n_1, n_2, n_3, \dots\} \rangle \\ &= \sum_k g_k^2 \left((n_k + 1) e^{-i\omega_k(t_1-t_2)} + n_k e^{i\omega_k(t_1-t_2)} \right). \end{aligned} \quad (3.56)$$

式 (3.53)–(3.56) から、相関関数 $\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2$ は次のように求まる。ここで $\langle V \rangle = 0$ であるので第 2 項目は記述しない。

$$\langle V(t_1)V(t_2) \rangle = \sum_k g_k^2 \left((n(\omega_k) + 1) e^{-i\omega_k(t_1-t_2)} + n(\omega_k) e^{i\omega_k(t_1-t_2)} \right). \quad (3.57)$$

相関関数 $\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2$ が $i(t_1 - t_2)$ の関数であることが分かる。これは以前に積分領域を移動するとき用いた結果である。相互作用のスペクトル分布 $I_{\text{ex-ph}}(\omega) = \sum_k g_k^2 \delta(\omega - \omega_k)$ を用いると次のように書ける。

$$\langle V(t_1)V(t_2) \rangle = \int d\omega I_{\text{ex-ph}}(\omega) \left((n(\omega) + 1)e^{-i\omega(t_1-t_2)} + n(\omega)e^{i\omega(t_1-t_2)} \right). \quad (3.58)$$

この式を用いて、相互作用のスペクトル分布 $I_{\text{ex-ph}}(\omega)$ から相関関数を求めることができる。

最後に、励起子とフォノンの相互作用のスペクトル分布 $I_{\text{ex-ph}}(\omega)$ について考察する。実験に用いた GaSe は層状に積層する半導体である。結晶成長時に発生する積層不整によって励起子は c 軸方向の運動が制限された 1 次元閉じ込めの状態になっている。この非等方性な結晶構造により、 c 軸と平行な方向のフォノン相互作用が c 軸と垂直な方向の相互作用より大きくなっていることが知られている [42]。以下では c 軸と平行な方向のフォノンによる相互作用について考える。電子状態の変化に伴う格子の変形は変形ポテンシャル (deformation potential) として記述される。変形ポテンシャルによる励起子とフォノンの相互作用は以下の結合係数 g_k で表される。

$$g_k = \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\rho u_s^2 \mathcal{V}}} D \int dz \psi^*(z) e^{ikz} \psi(z). \quad (3.59)$$

ここで c 軸と平行な方向を z 軸とした。 D は変形ポテンシャル定数、 ρ は質量密度、 u_s は音速、 \mathcal{V} はフォノンの規格化体積を表す。フォノンの分散は Γ 点近傍の縦音響フォノン (LA フォノン) として $\omega_k = u_s k$ の関係を用いた。 GaSe では $u_s = 2.482 \times 10^5$ cm/s である [46]。 $\psi(z)$ は z 方向に閉じ込められた励起子波動関数であり、ガウス関数 $|\psi(z)|^2 \propto \exp[-(z/l)^2]$ の閉じ込めを仮定する。ここで l は c 軸方向の閉じ込めの長さを表す。 z の積分を行うことで $g_k \propto \sqrt{\omega_k} \exp[-(l\omega_k/2u_s)^2]$ の依存性が得られる。相互作用のスペクトル分布 $I_{\text{ex-ph}}(\omega) = \sum_k g_k^2 \delta(\omega - \omega_k)$ は次のようになる。

$$I_{\text{ex-ph}}(\omega) = \alpha^2 \hbar^2 \omega \exp\left[-\frac{l^2 \omega^2}{2u_s^2}\right]. \quad (3.60)$$

ここで α は無次元の相互作用係数である。

相関関数の積分 $S(t)$ は、式 (3.58)、(3.60) を用いて次のように計算される。

$$\begin{aligned} S(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle V(t_1)V(t_2) \rangle \\ &= \alpha^2 \int_0^\infty d\omega \exp\left[-\frac{l^2 \omega^2}{2u_s^2}\right] \left\{ -it + \frac{1}{\omega} (n(\omega) + 1)(1 - e^{-i\omega t}) + \frac{1}{\omega} n(\omega)(1 - e^{i\omega t}) \right\}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

この式変形において以下の関係を用いた。

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i\omega(t_1-t_2)} = i\frac{t}{\omega} + \frac{1}{\omega^2}(1 - e^{i\omega t}). \quad (3.62)$$

$S(t)$ の実部 $R(t) = \text{Re}[S(t)]$ と虚部 $I(t) = \text{Im}[S(t)]$ は次のように求まる。

$$R(t) = \alpha^2 \int_0^\infty d\omega \exp\left[-\frac{l^2 \omega^2}{2u_s^2}\right] \frac{1 - \cos[\omega t]}{\omega} (2n(\omega) + 1), \quad (3.63)$$

$$I(t) = \alpha^2 \int_0^\infty d\omega \exp\left[-\frac{l^2 \omega^2}{2u_s^2}\right] \left(-t + \frac{\sin[\omega t]}{\omega} \right). \quad (3.64)$$

式 (3.46) に代入することで、四光波混合信号を求めることができる。

3.4.4 スペクトル線幅の実験結果と理論計算の比較

スペクトル線幅の変化について実験結果と数値計算の比較を行う。図 3.11 は周波数分解四光波混合測定から得られた線幅の変化をプロットしたものである。尖鋭化が顕著なスペクトルの裾を線幅として用いるために、 $1/4$ の強度になるときのスペクトル幅 (full width at quarter maximum、FWQM) をプロットした。 $\tau = 0.0$ ps では FWQM は 4.3 meV であるが、遅延時間の増加した $\tau = 2.0$ ps では FWQM は 2.4 meV まで尖鋭化している。図に曲線で表示したのは上述のフォノン相互作用による位相緩和理論の数値計算結果である。実験値と定量的に一致した値を得ることができた。ここで、数値計算に用いた変動可能なパラメータは局在の大きさ l nm のみである。不均一広がり幅 σ_1 及び相互作用の結合強度 α はマルコフ時間領域の信号形状から求めた。遅延時間 2.5 ps 以降の結果は現象論的な位相緩和理論と一致した。これは 2.5 ps 以降は完全にマルコフ時間領域になっていることを表している。マルコフ時間領域の結果に対して指数関数によるフィットを行うことで位相緩和時間 T_2 は $T_2 = 1.7$ ps と求められた。拘束条件として数値計算で計算される位相緩和時間をこの実験値に合わせることで、相互作用の結合強度 α は 0.7 と決定された。不均一広がり幅はマルコフ時間領域で測定した時間分解信号のガウス関数形状の幅から $\sigma_1 = 1.4$ meV と求めた。これらの値を固定して、残る唯一の変動パラメータ l nm を線幅変化の実験結果から求めると $l = 2.8$ nm であることが分かった。この値は GaSe 内で約 7 層にわたって励起子が局在していることを示している。GaSe の層の積層不整によって励起子の閉じ込めが生じていることを考えると、5 から 10 層で積層不整が生じるという先行研究の結果と一致した長さになっていることが分かる [45, 47, 48]。

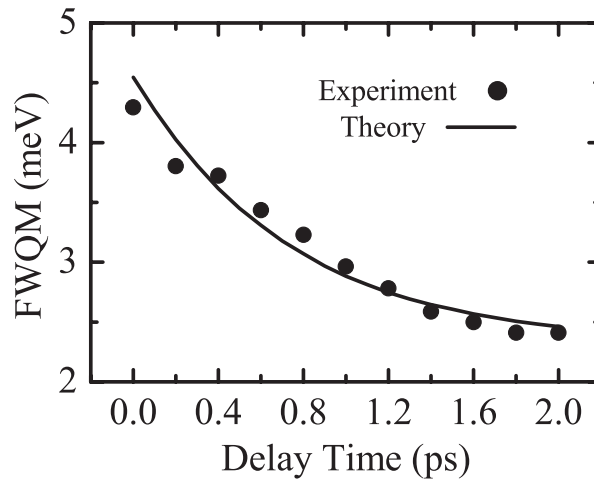


図 3.11: スペクトル線幅の遅延時間依存性。黒丸は周波数分解四光波混合測定から得られた線幅 (full width at quarter maximum (FWQM) を用いる) をプロットしたものである。曲線は励起子とフォノンの相互作用の相関関数から求めた数値計算結果である。

このスペクトル線幅の尖鋭化は、以上の解析で示したように非マルコフ時間領域からマルコフ時間領域に移行する過程で見られる現象である。非マルコフ時間領域ではフォノンによる相互作用の時間的な相関が維持されているため、相互作用による周波数の揺らぎによって幅の広いスペクトルが観測される。この時間領域では相互作用による周波数の変化は励起子共鳴エネルギーの不均一広がりと同じ結果を与える。四光波混合測定では不均一広がり

よって集団としてずれた位相が遅延時間の2倍の時刻に戻る。不均一広がりによってずれた分極どうしの相対的な位相が、この時刻に揃うことでフォトンエコーを発生する。通常のマルコフ時間領域では分極どうしの相対的な位相を元に戻すだけで位相緩和自体は元に戻せていない。しかし非マルコフ時間領域では相互作用の相関が維持されているので、不均一広がりと同様に位相緩和を回復させることができる。実際に GaSe では多光波混合法を用いることで位相緩和を抑制できることが報告されている [39]。相互作用の相関は時間の経過とともに失われる。相関を失った相互作用は位相をランダムに乱す過程になるため、指数減衰で表される位相緩和になる。この時間領域はマルコフ時間領域であり、四光波混合測定で緩和を回復させることはできない。相関を失った相互作用によって周波数が変化した励起子は元の位相を失っているため、四光波混合信号を発生しない。そのため、マルコフ時間領域では元の不均一広がりスペクトル線幅になる。実験で得られたスペクトル線幅の尖鋭化は相互作用の持つ相関が失われていく過程の観測に成功したことを表している。

3.5 まとめ

層状半導体 GaSe を試料として用い、励起子の位相緩和に現れる非マルコフ時間領域からマルコフ時間領域への緩和形状の変化を解析した。実験には時間分解型と周波数分解型の2つの四光波混合法を用いた。時間分解測定では速い減衰を持つ非ガウス関数形状から通常のガウス関数形状に変化することを観測した。この速い減衰は位相緩和の初期にスペクトルが広がっていることを表している。周波数分解測定から、遅延時間の増加に伴ってスペクトル線幅が尖鋭化することを確認した。これは時間分解測定から予想された結果と一致している。位相緩和を現象論的に扱った通常の四光波混合理論では、スペクトル線幅は励起子エネルギーの不均一広がりによって決まる幅のまま変化しない。そのため、位相緩和の詳細な過程を考察しなければ実験結果を説明することができない。

観測されたスペクトル線幅の尖鋭化を説明するために励起子とフォノン系の位相緩和について微視的な緩和過程を議論した。GaSe は層状に積層する半導体であり、積層不整によって励起子は結晶の c 軸方向に閉じ込められた状態になっている。この閉じ込めによって励起子と音響フォノン集団が結合した状態が形成される。フォノン相互作用による位相緩和を微視的に扱った理論の計算を行うことで、励起子とフォノンの相互作用の相関が維持される非マルコフ時間領域から相関が失われたマルコフ時間領域までの緩和形状の変化を解析した。実験で得られたスペクトルの尖鋭化と数値計算結果を比較することで、尖鋭化が非マルコフ時間領域からマルコフ時間領域へ移行する過程で生じることを明らかにした。非マルコフ時間領域では相関を維持した相互作用によって周波数の揺らぎが生じ、四光波混合信号のスペクトルに広い裾を発生させる。この相関が失われることで通常の指数減衰を示す位相緩和に移行することが分かった。

4

ZnSe 中の励起子ポラリトンの位相緩和

4.1 はじめに

励起子ポラリトンは励起子と光子から成る準粒子であり、半導体中における励起子共鳴近傍の電磁波の固有状態である。この励起子ポラリトンは励起子と光子の重ね合わせ状態であるため半導体中を伝播する。励起子ポラリトンの伝播による効果は透過パルスの時間分解測定によって研究が行われている [49, 50, 51]。これらの研究を通してポラリトンの伝播過程に対する理解は進んでいるが、ポラリトンの初期生成過程は十分に理解されていない。入射した光子から励起子ポラリトンが形成されるまでの初期生成過程を調べることで、励起子と光子の全体の系に対する動的なコヒーレント過程を明らかにすることができる。

しかし、励起子ポラリトンの生成過程は位相緩和が存在するために複雑になることが予想される。励起子と光子の全体の系では励起子間の相互作用によって位相緩和が生じる。励起子間相互作用を含んだコヒーレント過渡応答は、ポラリトンを形成していない励起子を対象に実験と理論の両面で研究が行われている [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]。これらの研究によって、励起子間の多体相互作用によって引き起こされる減衰、スペクトルのシフト、局所電場効果、励起子分子の生成など様々な現象が報告されている。励起子ポラリトンの生成過程を明らかにするには、励起子と光子から成る全体の系が受ける励起子間相互作用の影響を調べる必要がある。

本研究では、ZnSe 薄膜を試料として励起子ポラリトンの生成過程を調べるためにコヒーレント過渡応答の測定を行った。測定法には周波数分解型の四光波混合法を用いた。この測定法は動的過程の変化を捉える有力な方法であり、量子井戸中の励起子に対する実験では2つの励起子間の時間的な相関や励起子分子の寄与が測定された [34, 52, 53, 54]。この方法を励起子と光子の全体の系に対する測定に用いることで、ポラリトンの生成過程の研究を行った。四光波混合法の遅延時間を変化させることで、スペクトル形状が劇的に変化する現象を観測した。ポラリトンを形成していない通常の励起子では遅延時間に依らず一定のスペクトルを示すため、このスペクトル形状の変化はポラリトンの生成過程と密接に関係した現象である。スペクトル形状の変化をもとに、励起子ポラリトンの生成に伴う励起子と光子の動的な混合過程について議論を行う。

4.2 ZnSe に対する四光波混合の実験方法

四光波混合測定に用いた試料は II-VI 族半導体の ZnSe 薄膜である。この試料は GaAs 基板上にエピタキシャル成長させた薄膜であり、歪みの影響で価電子帯の縮退が解けた状態になっている。以下では、歪みによるバンド構造の変化と励起子ポラリトンの分散について説明を行い、周波数分解型の四光波混合測定の実験装置の説明を行う。

4.2.1 ZnSe のバンド構造

閃亜鉛鉱型の結晶構造を持つ ZnSe のバンド構造は、擬ポテンシャル法によって図 4.1(a) のように計算されている [55]。ZnSe は Γ 点に伝導帯の下端 (Γ_6 バンド) と価電子帯の上端 (Γ_8 バンド) を持つ直接遷移型半導体である。 Γ_6 バンドは原子軌道の s 型の軌道関数であり、 Γ_8 バンドは p 型の軌道関数である。同じく p 型の軌道関数を持つ Γ_7 バンドはスプリットオフバンド (split-off band) と呼ばれ、 Γ_8 バンドよりも低エネルギー側に位置している。この Γ_8 バンドと Γ_7 バンドの分裂は、スピン軌道相互作用によって生じている。図 4.1(b) は Γ 点近傍の構造を模式的に表したものである。価電子帯は有効質量の異なる 2 つのバンドによって作られている。これらのバンドは重い正孔 (heavy-hole、hh) バンドと軽い正孔 (light-hole、lh) バンドと呼ばれ、 Γ 点で縮退している。

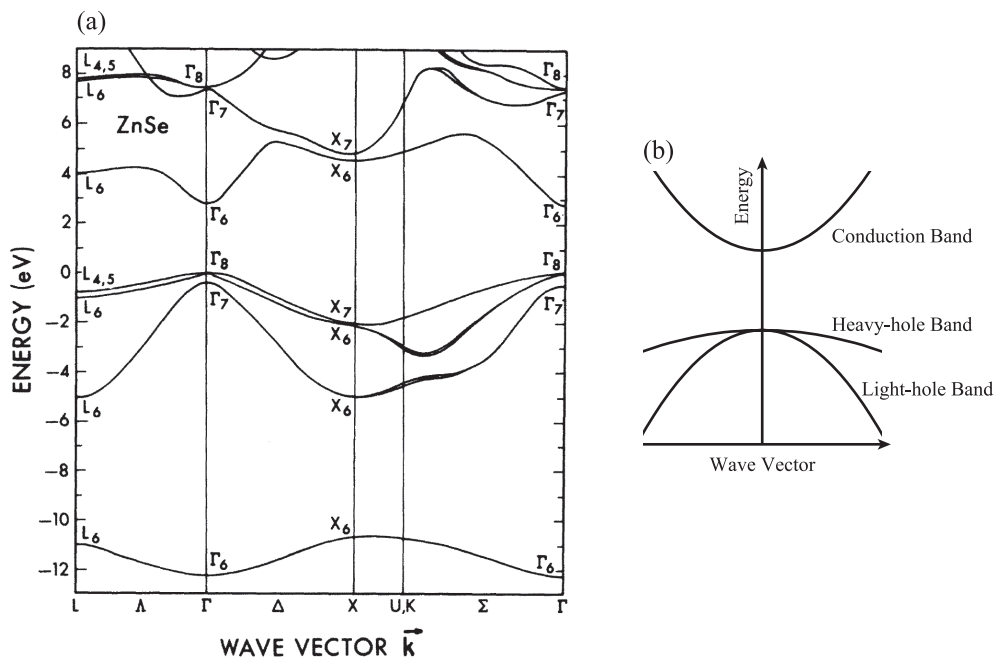


図 4.1: (a) ZnSe のバンド構造 [55]。 (b) Γ 点近傍のバンド構造。

4.2.2 歪みによる価電子帯の分裂

2重に縮退した hh バンドと lh バンドは、歪みが生じるとエネルギー的に分裂する。歪みによるバンド構造の変化を図 4.2 に模式的に表す。図は (a) 圧縮歪みが生じた場合、(b) 歪みが生じていない場合、(c) 引張歪みが生じた場合のバンド構造を表したものである。歪みが生じていない場合は Γ 点で hh バンドと lh バンドが縮退している (図 4.2(b))。しかし、圧縮歪みが生じると、価電子帯の 2 つのバンドは低エネルギー側にシフトする (図 4.2(a))。hh バンドよりも lh バンドの方がより低エネルギー側にシフトするため、価電子帯は 2 つのバンドに分裂する。これに対して、引張歪みの場合は lh バンドが hh バンドよりも高エネルギー側にシフトする。hh バンドと lh バンドが交差する波数では 2 つのバンドが混合するため、図 4.2(c) のようなバンド構造になる。 Γ 点で生成される励起子には正孔の生成されるバ

ンドに対応して、hh 励起子と lh 励起子が存在する。これらの励起子は歪みがない場合は同じ共鳴エネルギーを持つ。歪みが生じている場合は上述の考察によって、圧縮歪みでは lh 励起子が hh 励起子よりも高エネルギー側に生成され、引張歪みでは hh 励起子が lh 励起子よりも高エネルギー側に生成されることが分かる。

本研究で用いた試料は厚さ $4.7 \mu\text{m}$ の ZnSe 薄膜であり、GaAs の (001) 面を基板として有機金属気相成長法 (metalorganic chemical vapor deposition) によってエピタキシャル成長させたものである。この試料は基板である GaAs と ZnSe の格子定数の違いと熱膨張率の違いによって歪みが生じている。GaAs 基板表面では ZnSe がコヒーレントに成長しているので格子定数の違いによって圧縮歪みが生じている。さらに成長を続けて厚さが $0.15 \mu\text{m}$ に達すると、ミスフィット転位が生じることで圧縮歪みが緩和される。転位による歪みの緩和は厚さ $1 \mu\text{m}$ まで続き、その後は熱膨張率の違いに起因した引張歪みが生じることが知られている [56]。これは成長させるときの高温の条件で、GaAs 基板の歪みを緩和するように成長しているからである。ZnSe は基板である GaAs よりも熱膨張率が大きいので、室温の条件及びさらに低温の条件では引張歪みが生じる。そのため、実験に用いた ZnSe 薄膜では hh 励起子が lh 励起子よりも高エネルギー側に位置している。

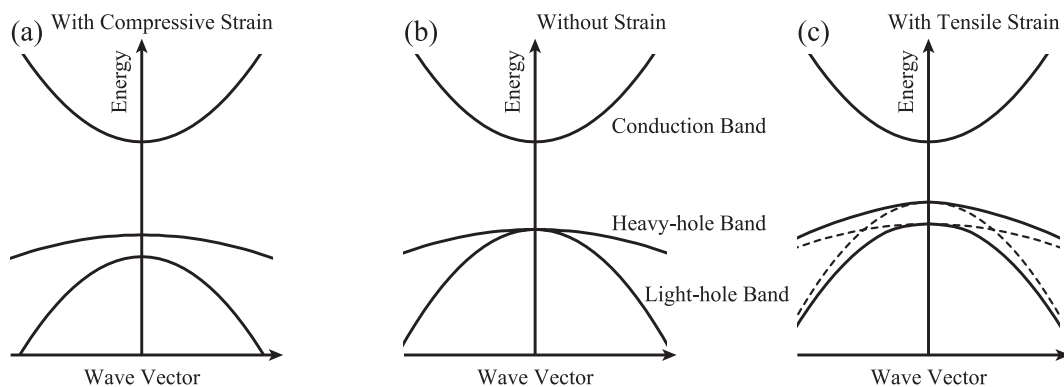


図 4.2: Γ 点近傍のバンド構造。(a) 圧縮歪みが生じた場合 (b) 歪みが生じていない場合 (c) 引張歪みが生じた場合を表している。

4.2.3 ZnSe 薄膜の励起子ポラリトン分散

ZnSe 中の励起子は光との結合係数が大きいため、電子のバンド構造に加えて光の分散を考慮した新たな固有状態を考える必要がある。この固有状態は励起子と光子によって形成された準粒子であり、励起子ポラリトンと呼ばれている。励起子と光の結合を考慮しない場合に対して、ZnSe 薄膜の光子、hh 励起子、lh 励起子の分散を図 4.3(a) に示す。引張歪みが生じているので、hh 励起子が lh 励起子よりも高エネルギー側に位置している。分散の交点では励起子と光子の混合が強く起きるために、実際には励起子と光の結合を考慮した図 4.3(b) の分散になる。hh 励起子、lh 励起子、光子の 3 つの状態の線形結合として下枝 (lower)、中枝 (middle)、上枝 (upper) のポラリトン (LP、MP、UP) が形成される。これらの状態は ZnSe 中を伝播する光と ZnSe 中を運動する励起子の重ね合わせ状態である。量子井戸構

造のように励起子の運動が制限されている場合は hh 励起子と lh 励起子が固有状態になり、励起子ポラリトンは形成されない [52]。

励起子ポラリトンの分散を考慮すると、スペクトルのピーク位置は競合した「(1) 光子的な分散の近くで起きる光との強い結合」と「(2) 励起子的な分散で起きる高い状態密度」の関係によって決まる。光子の成分が多くなると光との結合が強い状態になるが、状態密度が低くなる。逆に励起子の成分が多くなると状態密度が高くなるが、光との結合が弱い状態になる。

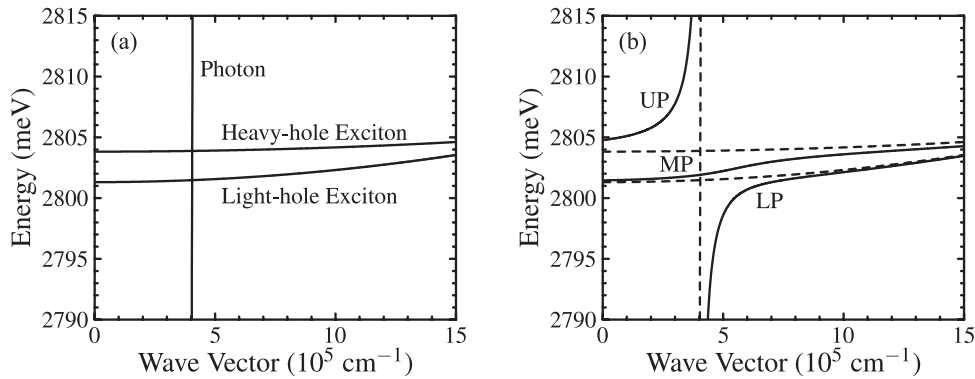


図 4.3: (a) 励起子と光の結合を考慮しない場合の励起子と光子の分散。(b) 励起子ポラリトンの分散。下枝、中枝、上枝ポラリトンをそれぞれ LP、MP、UP としている。

4.2.4 実験方法

励起子ポラリトンの生成過程を観測するために、周波数分解型の四光波混合測定を行った。ZnSe は GaAs 基板上にエピタキシャル成長させたものである。透過配置では信号光が基板に吸収されてしまうため、図 4.4 のように反射配置で四光波混合測定を行った。励起子の共鳴エネルギー 2.802 eV を波長に換算すると 442 nm である。この波長の光を得るために、まず Nd:YAG レーザーの倍波 (532 nm の CW 光) をポンプ光源に用いた受動モード同期チタンサファイアレーザーで中心波長 884 nm の光パルスを生産する。次に非線形結晶である BBO 結晶を用いて光パルスの第 2 高調波を発生させることで、中心波長 442 nm の光パルスを生産する。生成されたパルスは繰り返し周波数 76 MHz、パルスの時間幅 100 fs である。このパルスを図 4.4 に示すように A と B の 2 つの光学経路に分けて 2 パルス励起の四光波混合測定を行った。各光学経路はステップモーター駆動のディレイステージを動かすことで光路長を変え、試料に到達する励起パルスの入射時刻を変化させる。光学経路 A と B を通ったパルスの入射方向をそれぞれ k_A 、 k_B とすると、 $2k_B - k_A$ 方向に回折された四光波混合信号を測定した。四光波混合信号のスペクトル測定には分光器を用い、光電子増倍管によって信号を検出した。光学経路には光学チョッパーを配置し、ロックイン増幅器を用いて測定した。試料はクローズドサイクルの冷凍機内で 3.5 K に保持して測定を行った。励起パルスの偏光は $1/4$ 波長板を用いて右円偏光にした。

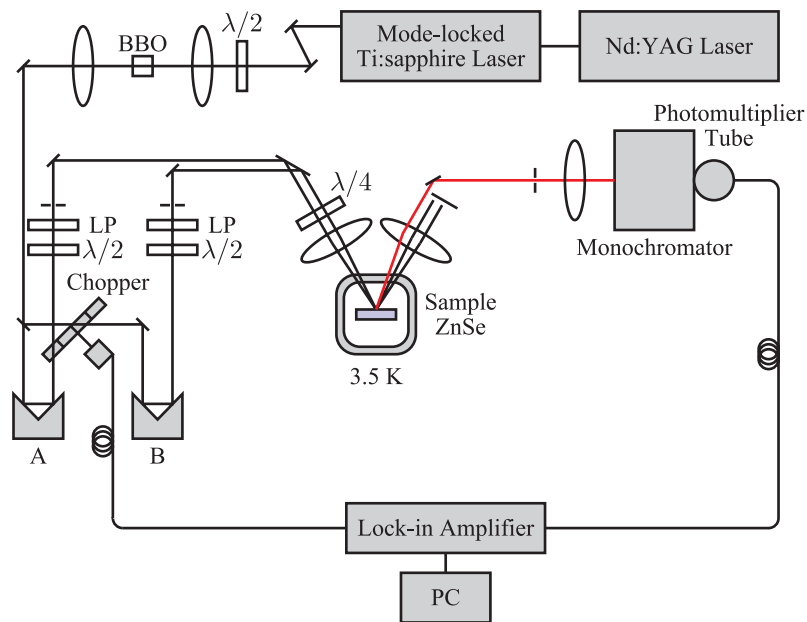


図 4.4: ZnSe 薄膜の励起子ポラリトンに対する四光波混合測定のための光学系。反射配置で周波数分解型の測定を行った。

4.3 ZnSe 中の励起子の位相緩和測定

4.3.1 四光波混合信号のスペクトルの測定結果

周波数分解型の四光波混合測定によって得られたスペクトルとポラリトン分散を図 4.5 に示す。スペクトルは遅延時間 4.4 ps での測定結果である。ポラリトンの分散に対応した 3 つのピークが現れていることが分かる。量子井戸のように z 軸方向に閉じ込められた試料では励起子ポラリトンは形成されず、重い正孔励起子 (hh 励起子) と軽い正孔励起子 (lh 励起子) のピークが観測される。つまり、励起子ポラリトンを形成していない場合は 2 つのピークまたは縮退した 1 つのピークしか観測されず、測定結果のような 3 つのピークは現れない。この考察から、実験に用いた ZnSe 薄膜では励起子ポラリトンが形成されていることが分かる。発光スペクトルの測定では鮮明な 3 つのピークを観測することができなかった。これは発光スペクトルの測定ではエネルギー緩和を含んだスペクトルが観測されるためである。高エネルギー側に位置する上枝ポラリトンの発光はエネルギー緩和によって抑制されてしまう。これに対して、四光波混合信号のスペクトル形状にはエネルギー緩和は影響を与えない。エネルギー緩和が起きると励起子ポラリトンの持つコヒーレンスが失われるため、四光波混合法ではエネルギー緩和した成分を排除した 3 つのポラリトンのスペクトルを測定できる。

3 つのピークは 2801.4 meV、2803.0 meV、2805.9 meV に現れ、それぞれ下枝、中枝、上枝ポラリトン (LP、MP、UP) に対応したピークである。上枝ポラリトンは他 2 つのポラリトンと比べて強度が弱い。これは上枝ポラリトンは光子の成分が多いポラリトンであり、下枝と中枝ポラリトンと比べて状態密度が低いためである。ポラリトン分散の計算結果とピークの位置を比較することで、下枝と中枝ポラリトンの波数は $7.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であり、上枝ポラリトンの波数は $2.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であることが分かる。この波数の違いから上枝ポ

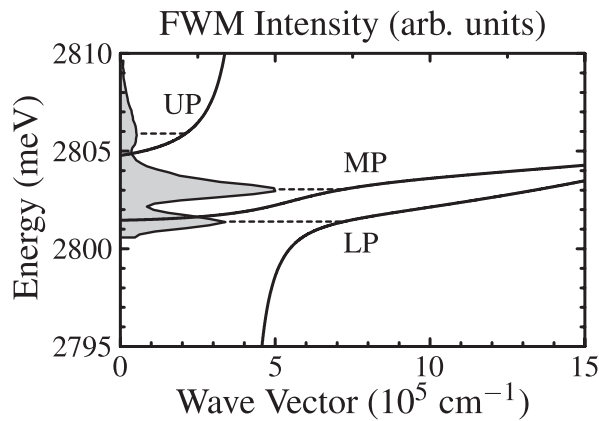


図 4.5: ZnSe のポラリトン分散と四光波混合信号のスペクトル。LP、MP、UP はそれぞれ下枝、中枝、上枝ポラリトンを表している。

ラリトンは下枝と中枝ポラリトンと独立したピークであると考えられる。下枝と中枝ポラリトンはほとんど同じ波数を持ち、互いに性質の似た状態になっている。

4.3.2 励起子ポラリトンのスペクトル変化の測定結果

下枝と中枝ポラリトンについて生成過程を明らかにするために、四光波混合信号の遅延時間依存性を測定した。図 4.6(a) は各遅延時間に対するスペクトルを表したものである。低エネルギー側のピークが下枝ポラリトンであり、高エネルギー側のピークが中枝ポラリトンである。2つのピークの分裂幅は 1.6 meV である。観測されたスペクトルは大きく分けて2つの特徴がある。1つ目は遅延時間の短い領域ではシングルピークを示すことである。このシングルピークは遅延時間 0.0 ps から 2.0 ps の時間領域で現れる速い減衰を示す成分である。遅延時間が 2.0 ps より大きくなると、下枝と中枝ポラリトンのピークが観測されるようになる。2つ目は下枝と中枝ポラリトンのピーク強度の変化である。遅延時間 2.0 ps から 2.4 ps では中枝ポラリトンの強度が強いのにに対して、2.8 ps から 3.2 ps では下枝ポラリトンの強度が強くなる。その後再び中枝ポラリトンの強度が強くなることが観測された。このスペクトル変化の構造は励起強度に依存せず、通常の四光波混合信号が示す3次の非線形光学応答を示した。

このように遅延時間に依存して支配的なピークが入れ替わるスペクトルは、2つの共鳴ピークを現象論的に導入した通常の四光波混合の理論では説明できない。hh 励起子と lh 励起子のような独立な2つの励起子と考えた場合、四光波混合信号のスペクトルにはそれぞれの励起子に対応した2つのピークが現れる。hh 励起子と lh 励起子は遅延時間に対して同じタイミングで強度の変動を起こす。この強度の変動は時間積分型の測定では2つの励起子のエネルギー差に対応した量子ビートとして観測される。強度の変化が同じであるため、規格化したスペクトルは遅延時間に依らない同じ形状を示す。

観測されたスペクトル変化が2つの共鳴ピークで説明される通常の量子ビートと一致しないことは、時間積分型の四光波混合の測定結果にも表れている。時間積分型の測定結果を図 4.6(b) に示す。この結果は周波数分解型の測定結果から、下枝と中枝ポラリトンを含むスペクトル強度を積分したものである。スペクトルの積分範囲は 2800.7 meV から 2805.0 meV

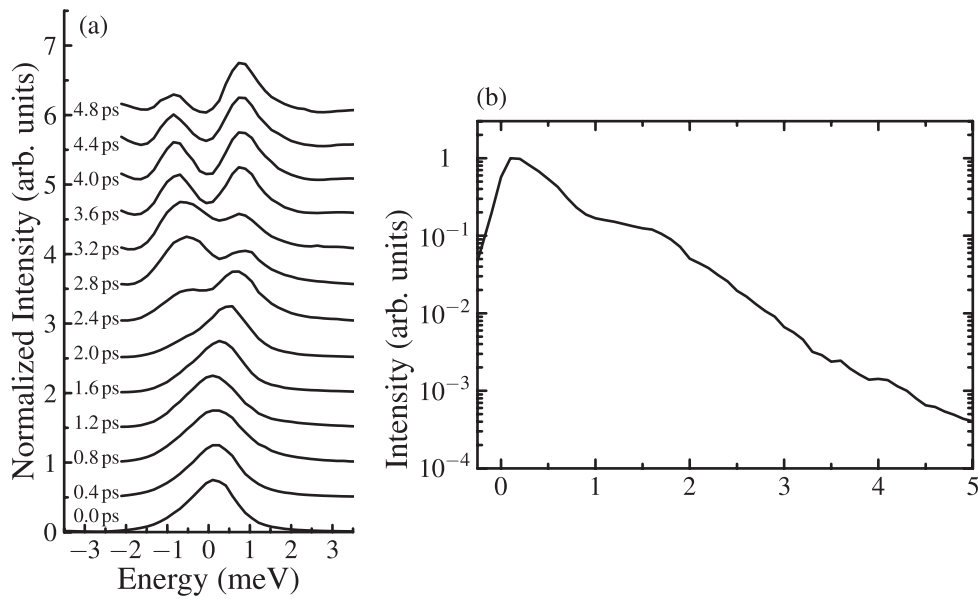


図 4.6: (a) 四光波混合信号のスペクトルの遅延時間依存性。遅延時間は 0.0 ps から 4.8 ps まで 0.4 ps 間隔で表示した。各遅延時間のスペクトルで強度を規格化している。横軸の原点は 2802.2 meV とした。(b) 時間積分四光波混合信号の遅延時間依存性。

である。スペクトル上で現れた 2 つのピークが hh 励起子と lh 励起子に対応していると考えると、時間積分型の信号に量子ビートが現れるはずである。しかし、実験結果には周期的な構造が見られない。このことから、通常の量子ビートとは異なる現象であることが確かめられた。また、時間積分型の測定結果では強度が弱くなる時間が遅延時間 0.8 ps に表れている。これはシングルピークからダブルピークへの入れ替わりに伴う変化であると考えられる。詳細な議論は後で理論計算との比較によって行う。

4.4 ZnSe の位相緩和に見られるスペクトル変化の理論的解析

観測された励起子ポラリトンのスペクトル変化を理論的に説明するために、各ポラリトンの状態について議論を行う。四光波混合の理論的扱いには励起子間相互作用を取り入れ、下枝と中枝のポラリトン間に生じるスペクトル変化について考察を行う。

4.4.1 ZnSe 薄膜に対する励起子ポラリトンの分散関係

ZnSe 薄膜で現れる下枝、中枝、上枝の 3 つのポラリトン分散について説明する。実験に用いた ZnSe 薄膜は GaAs 基板上に成長させたものであり、基板との格子不整合と熱膨張率の違いによって歪みが生じている。試料は $4.7 \mu\text{m}$ の厚さを持ち、2 軸性の引張歪みが生じるために価電子帯は重い正孔 (hh) バンドと軽い正孔 (lh) バンドの 2 つにエネルギー分裂している。励起子ポラリトンは励起子が光子と結合した状態であるので、光子、hh 励起子、lh 励起子の混合によって分散が記述できる。光子と励起子のハミルトニアンは次のように書かれる。

$$\begin{pmatrix} E_{\text{ph}}(k) & \sqrt{3}g/2 & -g/2 \\ \sqrt{3}g^*/2 & E_{\text{hh}}(k) + 3\Delta/4 & -\sqrt{3}\Delta/4 \\ -g^*/2 & -\sqrt{3}\Delta/4 & E_{\text{lh}}(k) + \Delta/4 \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

励起子ポラリトンの分散はこの行列の固有値として求めることができる。行列の基底は光子状態 $|\text{ph}\rangle$ 、hh 励起子状態 $|\text{hh}\rangle$ 、lh 励起子状態 $|\text{lh}\rangle$ の順に取っている。対角成分の $E_{\text{ph}}(k)$ 、 $E_{\text{hh}}(k)$ 、 $E_{\text{lh}}(k)$ は、それぞれ波数 k に対する光子、hh 励起子、lh 励起子の分散として次のように定義される。

$$E_{\text{ph}}(k) = \frac{\hbar c}{n}k, \quad (4.2)$$

$$E_{\text{hh}}(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2M_{\text{h}}}k^2 + S_{\text{hh}}, \quad (4.3)$$

$$E_{\text{lh}}(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2M_{\text{l}}}k^2 + S_{\text{lh}}. \quad (4.4)$$

ここで、測定では右円偏光を用いているので、右円偏光によって励起される右巻き励起子のみを考える。これらの式において c は光速であり、 n は ZnSe の屈折率、 E_0 は歪みが生じていない場合の $k = 0$ での励起子エネルギーを表す。hh と lh 励起子の有効質量はそれぞれ M_{h} と M_{l} としている。歪みによる励起子エネルギーのシフトは hh 励起子と lh 励起子に対して S_{hh} と S_{lh} で表している。光による励起子への遷移行列要素は hh 励起子と lh 励起子に対して $\sqrt{3}g/2$ と $-g/2$ で定義する。定量的な議論を行うために電子と正孔の交換相互作用 Δ を考慮するが、無視しても分散曲線は全体に対してほとんど変化しない。交換相互作用の影響は波数 $18 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 近傍の領域にわずかな変化をもたらす。これらの値は先行研究で $n = 2.85$ 、 $|g| = 55.5 \text{ meV}$ 、 $\Delta = 0.45 \text{ meV}$ 、 $M_{\text{h}} = 1.11m_0$ 、 $M_{\text{l}} = 0.38m_0$ であることが報告されている [57, 58]。ここで、 m_0 は自由電子の質量である。光と物質の相互作用強度 $|g|$ は ZnSe 中の励起子の縦横分裂 (longitudinal-transverse splitting) から計算した。

ZnSe 薄膜では GaAs 基板と ZnSe の格子不整合と熱膨張率の違いによって、引張歪みが生じる。2 軸性引張歪みによる励起子エネルギーのシフトは、次で定義される歪みテンソル ε_{ij} ($i, j = x, y, z$) によって記述される。

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon, \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon, \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0. \quad (4.7)$$

ここで z は [001] 軸方向に平行な方向として定義している。 C_{11} と C_{12} は弾性スティフネス定数であり、 ε は 2 軸性歪みの大きさを表している。歪みの大きさは引張歪みに対して正になるように定義した。歪みによるエネルギーシフトは次のように表される [56, 58, 59]。

$$S_{\text{hh}} = 2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}\varepsilon - b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon, \quad (4.8)$$

$$S_{\text{lh}} = 2a \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}}\varepsilon + b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon. \quad (4.9)$$

ここで、 a は伝導帯と価電子帯に対する静水圧変形ポテンシャル (hydrostatic deformation potential) a_{c} と a_{v} を用いて $a = a_{\text{c}} - a_{\text{v}}$ と定義され、 b はせん断変形ポテンシャル (shear deformation potential) である。ポラリトンの分散は $E_{\text{hh}}(0) = 2803.5 \text{ meV}$ 、 $E_{\text{hh}}(0) - E_{\text{lh}}(0) = 2.1$

meV として計算した結果である。この hh 励起子と lh 励起子の分裂エネルギーは先行研究で報告されている値と一致している [56, 58, 59]。

3つの分散で表されるポラリトンの特徴をより正確に表すためには、光子と励起子が結合した状態を基底として扱う必要がある。hh 励起子と lh 励起子によって記述できる光学許容な励起子 (bright exciton, BX) と光学禁制な励起子 (dark exciton, DX) について考える。全角運動量 J に関して、光学許容な励起子 (BX) は $J = 1$ 、 $J_z = \pm 1$ であり、光学禁制な励起子 (DX) は $J = 2$ 、 $J_z = \pm 1$ である。光学許容と光学禁制な励起子の波動関数を $|BX\rangle$ と $|DX\rangle$ とすると、これらの状態は hh 励起子と lh 励起子状態の線形結合として次のようになっている [57, 60]。

$$|BX\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2}|hh\rangle - \frac{1}{2}|lh\rangle, \quad (4.10)$$

$$|DX\rangle = \frac{1}{2}|hh\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|lh\rangle. \quad (4.11)$$

ここで、 $|hh\rangle$ と $|lh\rangle$ は hh 励起子と lh 励起子の波動関数を表している。それぞれのエネルギーは次のようになる。

$$E_{BX}(k) = \frac{1}{4}(3E_{hh}(k) + E_{lh}(k)) + \Delta, \quad (4.12)$$

$$E_{DX}(k) = \frac{1}{4}(E_{hh}(k) + 3E_{lh}(k)). \quad (4.13)$$

光学禁制な励起子は光子と結合しないが、光学許容な励起子は光子と結合して光学許容な励起子による上枝と下枝のポラリトン (upper and lower bright exciton-polaritons) を形成する。これらの励起子ポラリトンを UBXP と LBXP と書くことにする。UBXP と LBXP のエネルギーは次のようになる。

$$E_{UBXP}(k) = \frac{1}{2}E_1(k) + \frac{1}{2}\sqrt{E_2(k)^2 + 4|g|^2}, \quad (4.14)$$

$$E_{LBXP}(k) = \frac{1}{2}E_1(k) - \frac{1}{2}\sqrt{E_2(k)^2 + 4|g|^2}. \quad (4.15)$$

ここで、 $E_1(k) = E_{ph}(k) + E_{BX}(k)$ 、 $E_2(k) = E_{ph}(k) - E_{BX}(k)$ である。以下では、光子、hh 励起子、lh 励起子の3状態の代わりに、光子と励起子の結合を考慮した基底として UBXP、LBXP、DX の3状態を用いて励起子ポラリトンの動的過程を考察する。

ポラリトン分散と UBXP、LBXP、DX の分散 ($E_{UBXP}(k)$ 、 $E_{LBXP}(k)$ 、 $E_{DX}(k)$) を図 4.7(a) に示す。図 4.7(a) を見ると、UBXP は上枝ポラリトン (UP) の分散と非常に似た形状を示していることが分かる。また、LBXP と DX は分散が交差している波数の近傍で結合が強まり、下枝と中枝ポラリトン (LP と MP) の分散を形成している。図 4.7(b)–(d) は3つのポラリトン分散に対して UBXP、LBXP、DX の成分を表したものである。それぞれの成分について係数を2乗したものを表示している。図 4.7(a) で示したように UP はほぼ UBXP で形成されているのに対して、LP と MP は LBXP と DX によって作られている。図 4.7(c) と 4.7(d) から、UBXP の成分は LP と MP にはほとんど含まれていないことが分かる。LBXP の係数は DX の係数と波数 $7.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ で一致している。これは LP と MP のピークが四光波混合信号のスペクトルで観測された位置に対応している (図 4.7(a))。これらの係数を考慮すると、四光波混合信号のスペクトルで観測された2つの強いピーク (LP と MP) は LBXP と DX の動的過程で表され、UBXP の寄与はほとんどないことが分かる。

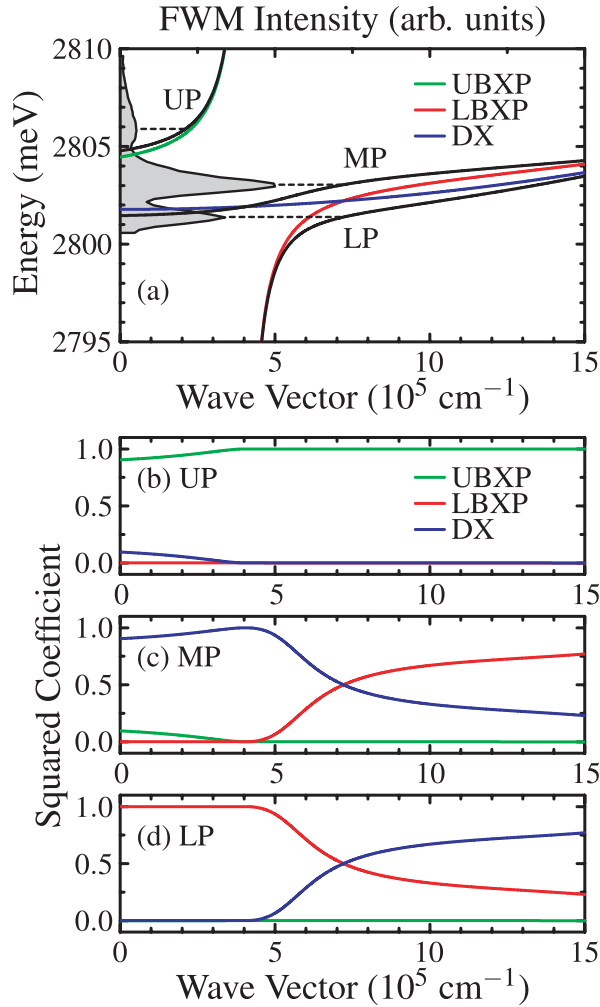


図 4.7: (a) ZnSe 薄膜のポラリトン (黒線)、UBXP (緑線)、LBXP (赤線)、DX (青線) の分散関係の数値計算。四光波混合信号のスペクトルは遅延時間 4.4 ps で測定した結果である。(b) UP を構成する UBXP、LBXP、DX の係数、(c) MP を構成する UBXP、LBXP、DX の係数、(d) LP を構成する UBXP、LBXP、DX の係数。

4.4.2 励起子間相互作用によるスペクトル変化

【励起子間相互作用を含むハミルトニアン】

先程の考察により、LP と MP が LBXP と DX の混合によって記述されることが分かった。実験で観測されたスペクトル変化を理解するために、LBXP と DX の混合について微視的な振舞いを考察する。これらの状態の混合は励起子間の相互作用によって生じる。多体相互作用を考慮する必要がある場合、四光波混合の理論で説明したような 2 準位系の密度行列では単純に扱うことが困難になる。そのため励起子間相互作用を含む四光波混合の理論として、弱く相互作用したボース粒子モデル (weakly interacting boson model) を用いる [61, 62]。LBXP と DX は波数 $7.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 近傍の状態について考える。図 4.7(a) で示したように、この波数の近傍ではこれらの状態のエネルギーはほぼ等しい。簡単のため、エネルギーを $\hbar\omega_0$ とする。物質中の LBXP と DX のハミルトニアン $H_m = H_0 + H_1$ は次のよう

に書かれる。

$$H_0 = \sum_k (\hbar\omega_0 p_k^\dagger p_k + \hbar\omega_0 d_k^\dagger d_k + iC p_k^\dagger d_k - iC d_k^\dagger p_k), \quad (4.16)$$

$$H_1 = U_1 (h_{2k_2-k_1}^\dagger h_{k_1}^\dagger h_{k_2} h_{k_2} + l_{2k_2-k_1}^\dagger l_{k_1}^\dagger l_{k_2} l_{k_2}) \\ + 2U_2 (h_{2k_2-k_1}^\dagger l_{k_1}^\dagger h_{k_2} l_{k_2} + l_{2k_2-k_1}^\dagger h_{k_1}^\dagger h_{k_2} l_{k_2}). \quad (4.17)$$

ここで、 p_k と d_k は波数 k での LBXP と DX の消滅演算子を表し、 C は LBXP と DX の間の結合係数を表している。注目している下枝と中枝ポラリトン (LP と MP) のエネルギーは、それぞれ $\hbar\omega_0 - C$ と $\hbar\omega_0 + C$ に対応している。ZnSe 薄膜では、hh 励起子と lh 励起子の間で hh 励起子どうし (hh-hh)、hh 励起子と lh 励起子 (hh-lh)、lh 励起子どうし (lh-lh) の3つのタイプの励起子間相互作用が生じる。励起子間の相互作用ハミルトニアン H_1 は hh 励起子と lh 励起子間のこれらすべての相互作用を含んでいる。この相互作用ハミルトニアンの h_k と l_k は hh 励起子と lh 励起子の消滅演算子を表し、 $h_k = -i(\sqrt{3}/2)p_k + (1/2)d_k$ と $l_k = i(1/2)p_k + (\sqrt{3}/2)d_k$ で定義される。生成演算子 h_k^\dagger と l_k^\dagger は、LBXP と DX の生成演算子 p_k^\dagger と d_k^\dagger を用いて同様に定義される。四光波混合信号は $2k_2 - k_1$ 方向に回折されるので、波数 $2k_2 - k_1$ の生成演算子を含む項のみを取り出した。励起子間相互作用の強度は hh-hh 型と lh-lh 型で等しい強度 U_1 とし、hh-lh 型の相互作用の強度 U_2 は異なる強度とした。4つの演算子で書かれるハミルトニアン H_1 は LBXP と DX 間で複雑な相互作用を示し、この相互作用の結果として遅延時間に依存したスペクトル形状の変化が現れる。

励起パルスは光と物質の相互作用ハミルトニアンとして

$$H_2 = \sum_{j=1,2} i\hbar A_j \exp[-i\omega_0(t - t_j)] \exp[-(t - t_j)^2/\tau_p^2] p_{k_j}^\dagger + \text{h.c.}, \quad (4.18)$$

を用いる。ここで A_1 (A_2) と t_1 (t_2) は第1 (第2) の励起パルスの電場振幅と励起時刻を表している。 τ_p はパルスの時間幅であり、パルスの共鳴エネルギーは $\hbar\omega_0$ とした。第2項は第1項のエルミート共役 (h.c.) を意味する。励起パルスによって、光学許容励起子による下枝ポラリトン (LBXP) は生成されるが、光学禁制な励起子 (DX) は生成されない。つまり、試料表面近傍で LBXP がまず励起され、その後励起子間の相互作用を介して DX が徐々に生成される。

【ハイゼンベルグ方程式】

四光波混合信号の遅延時間依存性を調べるために、 p_k と d_k に対するハイゼンベルグ方程式を求める。四光波混合信号は3次の非線形信号であるので、 H_2 で表される電場の3次の成分を計算することで求めることができる。より高次の効果は無視できるほど小さいとする。任意の演算子 $A(t)$ に対するハイゼンベルグ方程式は $i\hbar \partial A(t)/\partial t = [A(t), H_0 + H_1 + H_2]$ と表せるため、 p_k と d_k に対するハイゼンベルグ方程式は次のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial p_{k_1}(t)}{\partial t} = \hbar(\omega_0 - i\Gamma)p_{k_1}(t) + iC d_{k_1}(t) \\ + i\hbar A_1 \exp[-i\omega_0(t - t_1)] \exp[-(t - t_1)^2/\tau_p^2], \quad (4.19)$$

$$i\hbar \frac{\partial d_{k_1}(t)}{\partial t} = \hbar(\omega_0 - i\Gamma)d_{k_1}(t) - iC p_{k_1}(t), \quad (4.20)$$

$$i\hbar \frac{\partial p_{k_2}(t)}{\partial t} = \hbar(\omega_0 - i\Gamma)p_{k_2}(t) + iCd_{k_2}(t) + i\hbar A_2 \exp[-i\omega_0(t - t_2)] \exp[-(t - t_2)^2/\tau_p^2], \quad (4.21)$$

$$i\hbar \frac{\partial d_{k_2}(t)}{\partial t} = \hbar(\omega_0 - i\Gamma)d_{k_2}(t) - iCp_{k_2}(t), \quad (4.22)$$

$$i\hbar \frac{\partial p_{2k_2-k_1}(t)}{\partial t} = \hbar(\omega_0 - i\Gamma)p_{2k_2-k_1}(t) + iCd_{2k_2-k_1}(t) + [p_{2k_2-k_1}(t), H_1(t)], \quad (4.23)$$

$$i\hbar \frac{\partial d_{2k_2-k_1}(t)}{\partial t} = \hbar(\omega_0 - i\Gamma)d_{2k_2-k_1}(t) - iCp_{2k_2-k_1}(t) + [d_{2k_2-k_1}(t), H_1(t)]. \quad (4.24)$$

ここで Γ は減衰定数であり、LBXP と DX の減衰として式 (4.16) の ω_0 を $\omega_0 - i\Gamma$ に置き換えることで導入した。ただし、反射配置での四光波混合信号は試料の表面近傍で発生しているため、減衰定数には位相緩和と試料内部への伝播による減衰の両方が含まれている。 $p_{k_1}, d_{k_1}, p_{k_2}, d_{k_2}$ のハイゼンベルグ方程式では非線形性 (H_1 の寄与) は無視できるほど小さいとした。 $h_k = -i(\sqrt{3}/2)p_k + (1/2)d_k$ と $l_k = i(1/2)p_k + (\sqrt{3}/2)d_k$ の関係を用いると、非線形項は次のように計算される。各項の h_k と l_k は p_k と d_k に対するハイゼンベルグ方程式から求めることができる。

$$[p_{2k_2-k_1}(t), H_1(t)] = U_1 \left(\frac{i\sqrt{3}}{2} h_{k_1}^\dagger(t) h_{k_2}(t) h_{k_2}(t) + \frac{-i}{2} l_{k_1}^\dagger(t) l_{k_2}(t) l_{k_2}(t) \right) + 2U_2 \left(\frac{i\sqrt{3}}{2} l_{k_1}^\dagger(t) h_{k_2}(t) l_{k_2}(t) + \frac{-i}{2} h_{k_1}^\dagger(t) h_{k_2}(t) l_{k_2}(t) \right), \quad (4.25)$$

$$[d_{2k_2-k_1}(t), H_1(t)] = U_1 \left(\frac{1}{2} h_{k_1}^\dagger(t) h_{k_2}(t) h_{k_2}(t) + \frac{\sqrt{3}}{2} l_{k_1}^\dagger(t) l_{k_2}(t) l_{k_2}(t) \right) + 2U_2 \left(\frac{1}{2} l_{k_1}^\dagger(t) h_{k_2}(t) l_{k_2}(t) + \frac{\sqrt{3}}{2} h_{k_1}^\dagger(t) h_{k_2}(t) l_{k_2}(t) \right). \quad (4.26)$$

試料には共鳴エネルギーの不均一広がりがあるため、四光波混合信号はフォトンエコーとして現れる。LBXP と DX の共鳴エネルギーの不均一広がりを $g(\omega_0) = (1/\sqrt{\pi}\sigma_i) \exp[-(\omega_0 - \bar{\omega}_0)^2/\sigma_i^2]$ によってガウス関数と仮定する [32]。ここで σ_i は不均一広がりの幅を表し、 $\bar{\omega}_0$ は分布の中心周波数を表す。 $p_{2k_2-k_1}(t)$ は共鳴周波数 ω_0 に依存しているため明示的に $p_{2k_2-k_1}(t, \omega_0)$ と書くことにする。不均一広がりを考慮した四光波混合信号 $P_{\text{inhomo}}(t)$ は次のようになる。

$$P_{\text{inhomo}}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_0 g(\omega_0) p_{2k_2-k_1}(t, \omega_0) = \exp \left[-\frac{\sigma_i^2}{4} \left\{ t - (2t_2 - t_1) \right\}^2 \right] p_{2k_2-k_1}(t, \bar{\omega}_0). \quad (4.27)$$

この四光波混合信号 $P_{\text{inhomo}}(t)$ のフーリエ変換を行うことで各遅延時間に対する四光波混合信号のスペクトルを得ることができる。つまり、フーリエ変換の結果 $P_{\text{inhomo}}(\omega)$ から得られる強度 $I(\omega) \propto |P_{\text{inhomo}}(\omega)|^2$ が四光波混合信号のスペクトルである。光学禁制な DX の振幅 $d_{2k_2-k_1}$ は光と結合しないので信号に含まれない。

実際には LBXP と DX の混合によって生じるこの四光波混合信号に加えて、LBXP の伝播成分による信号を考慮しなければならない。この伝播成分は、励起パルスによって初めに生成された LBXP の成分が試料の表面近傍に残っている時間領域でのみ現れる。上述の四

光波混合信号の計算とは独立に速い減衰成分として計算する。この伝播成分のスペクトルは遅延時間 0.0 ps のスペクトルから見積り、半値全幅 1.4 meV の不均一広がりを持つガウス関数として扱う。

4.4.3 測定結果と理論計算の比較

LBXP の伝播成分によって生じる速い減衰成分の寄与を正確に見積もるために、時間積分型の四光波混合信号について考察を行う。時間積分型の四光波混合信号の実験結果と数値計算を図 4.8(a) と 4.8(b) に示す。実験結果は 2800.7 meV から 2805.0 meV のスペクトルの範囲について周波数分解型の信号を積分することで得たものである。遅延時間 0.8 ps より前の時間領域では「LBXP の伝播成分による速い減衰信号」が支配的になる。図 4.8(b) が示すように、この時間領域では LP と MP の信号強度は緩やかに立ち上がる。これは LBXP と DX が互いに混合しながら LP と MP を徐々に形成するからである。遅延時間 0.8 ps に現れる強度の減少は「LBXP の伝播成分による速い減衰信号」から「LP と MP で表される励起子ポラリトンによる信号」に移行することで生じている。現実の実験では LBXP と DX は

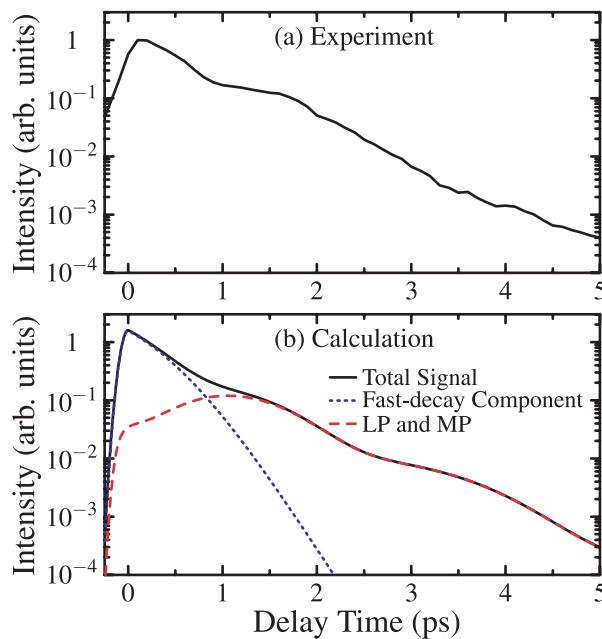


図 4.8: 時間積分型の四光波混合信号の (a) 測定結果と (b) 理論計算の結果。理論計算では速い減衰成分による信号強度 (点線)、LP と MP による信号強度 (破線)、両方を合わせた信号強度 (実線) について計算を行った。

徐々に混合しなくなるため、長い時間領域での強度は数値計算とわずかに異なる。しかし、スペクトル変化が生じている時間領域の議論では LBXP と DX の混合性の悪化は十分に無視できる。実験結果と数値計算を比較することで、LBXP の伝播成分による減衰時間は 0.7 ps であり、スペクトル変化を引き起こす 2 つのピークの成分は 2.4 ps の減衰時間を示すことが分かった。

上述の時間積分型の信号に対する考察から LBXP の伝播成分による寄与を求めることができた。この結果をもとに四光波混合信号のスペクトル変化について議論を行う。遅延時間

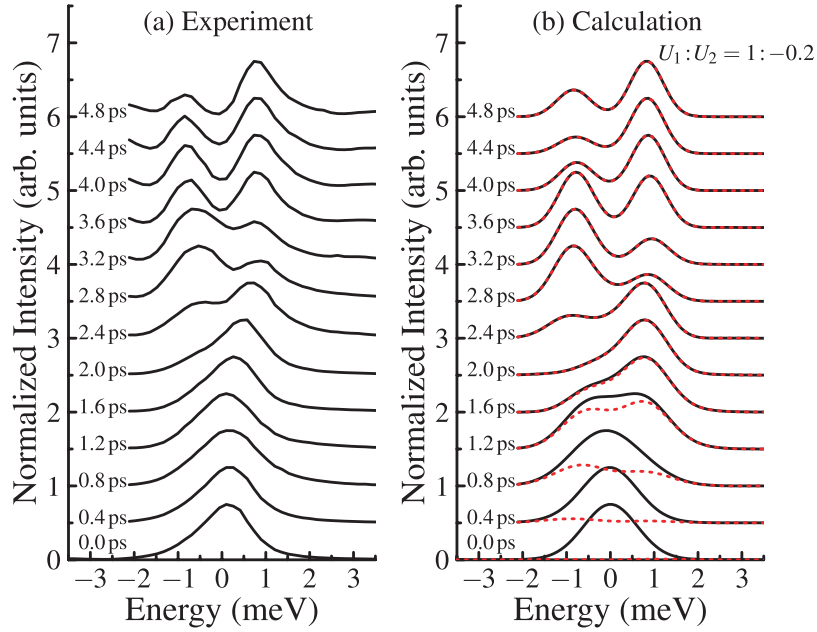


図 4.9: 四光波混合信号のスペクトルの (a) 測定結果と (b) 理論計算の結果。遅延時間は 0.0 ps から 4.8 ps まで 0.4 ps 間隔で示した。横軸のエネルギー原点は 2802.2 meV とした。数値計算は $U_1:U_2 = 1:-0.2$ の結果である。点線は速い減衰成分を除いた計算結果である。スペクトルは各遅延時間に対して規格化している。

4.4 ps に測定したスペクトルのピークの分裂幅から結合係数 C は 0.8 meV であることが分かり、LP と MP の不均一広がり半値全幅は 0.9 meV であることが読み取れる。図 4.9 は LP と MP に対する四光波混合信号のスペクトルの測定結果と計算結果である。理論計算のスペクトルは、LP と MP 間での強度の入れ替わりとして観測されたスペクトルの変化を正確に再現していることが分かる。強度の入れ替わる時刻も実験結果と一致した結果が得られている。時間積分型の信号から決定された速い減衰成分によって、遅延時間が短い時間領域ではシングルピークが現れている。この結果から、LBXP の伝播成分による速い減衰は時間積分型の信号と周波数分解型のスペクトルの両方で実験結果と一致していることが確かめられた。スペクトル変化の周期は LP と MP 間のエネルギー差（つまりラビ振動の周期）によって決定している。スペクトル変化で見られる強度変化のコントラストは励起子間相互作用の強度に依存している。ここで、 $U_1:U_2$ は唯一の変動パラメータであり、他の値（ピークの分裂幅、減衰時間、不均一広がり幅）は上で説明したように実験から決定することができる。図 4.9(b) は $U_1:U_2 = 1:-0.2$ とした場合の結果である。数値計算が実験結果と一致していることから、実験で観測されたスペクトルの変化は LP と MP の初期生成過程を反映した結果であることが分かった。このスペクトルの変化は LBXP と DX の初期の生成条件と相互作用強度の比 $U_1:U_2$ に強く依存している。

最後に、スペクトル形状の変化を決定する相互作用強度の比 $U_1:U_2$ について妥当性を議論する。図 4.9(b) の $U_1:U_2 = 1:-0.2$ は観測されたスペクトル変化の強度のコントラストから決定した。スペクトルの変化をより詳細に議論するために、異なる相互作用強度比の場合について計算を行った。図 4.10(a) は $U_1:U_2 = 1:0$ の条件であり、図 4.10(b) は $U_1:U_2 = 0:1$ の条件である。それぞれ U_1 の相互作用と U_2 の相互作用だけが生じている場合の結果を表

している。ピーク強度の入れ替わりはどちらの相互作用でも起きているが、強度の強いピークの動きは互いに反対になっている。図 4.9(a) に示した測定結果を見ると、 U_1 の相互作用が支配的であることが分かる。この U_1 と U_2 の違いは励起子分子の形成によって説明することができる。右円偏光励起を行っているので、励起子分子は hh 励起子と lh 励起子を 1 つずつ含むものが生成される。hh 励起子 2 つまたは lh 励起子 2 つによる励起子分子は右円偏光では生成されない [52]。つまり、hh-lh 型の相互作用は励起子ポラリトンによる四光波混合信号だけでなく励起子分子の生成にも寄与する。そのため hh-lh 型の相互作用は励起子ポラリトンのピークへの寄与が弱まり、 U_2 の大きさが U_1 よりも小さくなると考えられる。

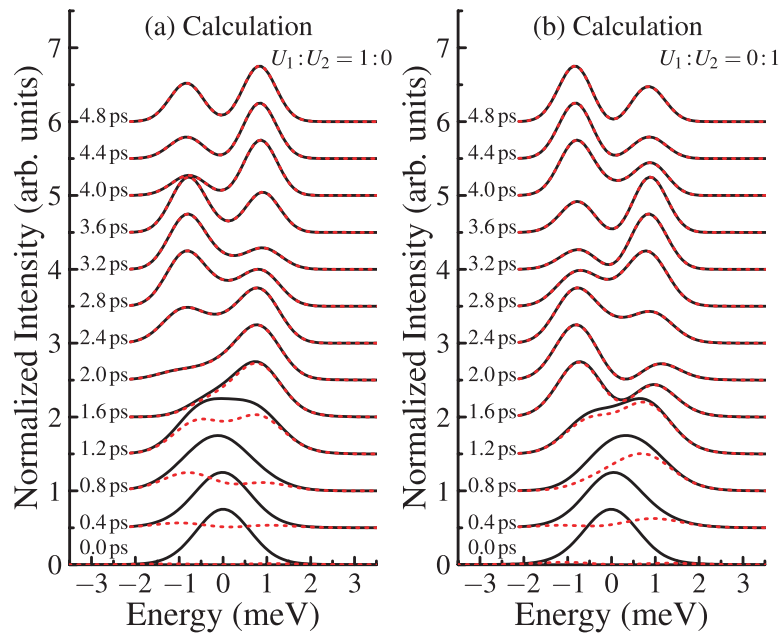


図 4.10: 四光波混合信号のスペクトルの理論計算の結果。遅延時間は 0.0 ps から 4.8 ps まで 0.4 ps 間隔で示した。数値計算は (a) $U_1:U_2 = 1:0$ と (b) $U_1:U_2 = 0:1$ での計算結果である。点線は速い減衰成分を除いた計算結果である。スペクトルは各遅延時間に対して規格化している。

4.5 まとめ

膜厚 $4.7 \mu\text{m}$ の ZnSe 薄膜を試料として用い、励起子ポラリトンのコヒーレントな動的過程を調べた。実験には反射配置での周波数分解型の四光波混合法を用いて遅延時間に対するスペクトル形状の変化を測定した。測定の結果、四光波混合信号のスペクトルが遅延時間の増加に伴ってシングルピークからダブルピークに分裂する過程を観測した。さらに遅延時間を大きくすると、2つのピークの間でスペクトル強度が周期的に変化することを観測した。遅延時間に依存したスペクトル形状の変化は通常の励起子に対する解析では説明できず、励起子と光子が結合した励起子ポラリトンが形成されることで生じる現象である。

励起子ポラリトンの生成過程を明らかにするために、下枝、中枝、上枝の3つのポラリトン(LP、MP、UP)に対して光学許容な励起子による下枝ポラリトン(LBXP)、光学許容な励起子による上枝ポラリトン(UBXP)、光学禁制な励起子(DX)の成分を計算した。計

算結果から、UP は UBXP で形成されていることが分かり、観測されたスペクトルの変化は LBXP と DX によって生じていることが分かった。励起子間相互作用を考慮した LBXP と DX の混合を数値的に計算することで、スペクトル強度の入れ替わりが LP と MP の形成過程で生じることを明らかにした。また、遅延時間の初期に現れるシングルピークは励起パルスによって生成された LBXP の伝播成分によるものであると考えられる。励起子間相互作用には重い正孔励起子 (hh) と軽い正孔励起子 (lh) の組み合わせによって3つタイプの相互作用が生じる。同種の励起子間だけでなく異種の励起子間の相互作用が部分的に混ざること、観測されたスペクトルの変化が現れることを明らかにした。

5

InAs 量子ドット中の励起子の位相緩和

5.1 はじめに

半導体量子ドット中の電子と正孔は閉じ込めポテンシャルによって離散的なエネルギー構造を作る。このエネルギーの離散化によってバルク物質とは異なる光学的特性、電気的特性を示す。具体的な例として、量子ドット中の電荷は量子ドットの外部にある電荷から孤立しているため、長いコヒーレンスを示すことが知られている。このコヒーレンスの長時間化は量子状態制御の観点から広く研究が行われている [26, 27, 63, 64, 65]。さらに、閉じ込めポテンシャルは中性励起子だけでなく荷電励起子、さらにはバルク物質では見られない高次の励起である多励起子状態を形成することが報告されている [28, 29, 30]。このような量子ドット中の電荷が示す物性を制御することを目的として、量子ドットのサイズや形状を変化させたときのエネルギー構造変化が実験的にも理論的にも盛んに研究されている [66, 67, 68, 69, 70, 71]。

本研究は量子ドットに生成された励起子の位相緩和過程を明らかにすることを目的として位相緩和の測定を行った。緩和過程の議論を行う前に、量子ドット内の励起子状態についてエネルギー構造と光学特性を明らかにしなければならない。光学特性と密接に関係した依存性の1つに歪みの影響がある。量子ドットに生じている歪みはエネルギー構造と光学特性に変化を与える。これらの変化は単一量子ドットの分光によって観測され、歪みが原因で生じる光学的異方性について研究が報告されている [72, 73, 74]。歪みに対する励起子状態の依存性を詳細に調べるために、歪補償法を用いて作製した量子ドットを試料に用いた。この試料は積層する量子ドット層どうしの上にスペーサー層を成長させたものである。スペーサー層の格子定数を変化させることで高密度の量子ドットを多重に積層することが可能である [75, 76]。単一量子ドット分光は低密度の量子ドットを対象にする場合は、エネルギー構造を解析する有効な分光法である。しかし、本研究のような高密度の量子ドットを対象にする場合は測定が困難であり、周波数領域でエネルギー構造を調べることは非常に難しい。本研究で用いた四光波混合法では位相緩和の測定に加えて、時間領域からエネルギー構造を解析することが可能である。時間領域に観測される量子ビートの測定と光学的異方性の測定を通して量子ドット中の励起子状態について議論を行う。

本章の後半では、歪み依存性の測定から明らかにした励起子状態をもとに、励起子の位相緩和について解析を行う。通常の位相緩和過程はマルコフ近似によって指数減衰で表される。しかし、相互作用の相関が維持されている時間領域では相関に従った緩和形状を示すことが予想される。実際に位相緩和の測定では通常の位相緩和理論では説明できない緩和形状が観測された。四光波混合測定と六光波混合測定で得られた緩和形状をもとに、相関が維持された非マルコフ時間領域での緩和について議論を行う。

5.2 InAs 量子ドットに対する四光波混合の実験方法

位相緩和測定を行った試料は III-V 族半導体である InAs の量子ドットである。0 次元の量子閉じ込め構造である半導体量子ドットでは、量子ドット中に生成される励起子の位相緩和がバルク物質と比べて非常に長い緩和を示す。以下では試料として用いた多重積層 InAs 量子ドットの説明と実際に用いた実験装置の説明を行う。試料である量子ドットは情報通信研究機構の赤羽浩一氏に提供して頂いた。

5.2.1 InAs のバンド構造

InAs は閃亜鉛鉱型の結晶構造を持つ。閃亜鉛鉱構造の物質に対する擬ポテンシャル計算により、バンド構造の計算が行われている [55]。InAs のバンド構造を図 5.1(a) に示す。InAs は Γ 点にバンドギャップを持つ直接遷移型半導体である。図 5.1(b) は Γ 点近傍の構造を模式的に表したものである。価電子帯の上端は Γ_8 バンド、伝導帯の下端は Γ_6 バンドになっている。価電子帯は Γ 点で 2 重に縮退している。有効質量が重いバンドは重い正孔 (heavy-hole) バンドと呼ばれ、もう一方のバンドは軽い正孔 (light-hole) バンドと呼ばれている。この 2 つのバンドは原子軌道の p 軌道型のバンドである。これに対して、伝導帯は Γ 点で原子軌道の s 軌道型のバンドである。この Γ 点に生成される励起子について議論を行う。

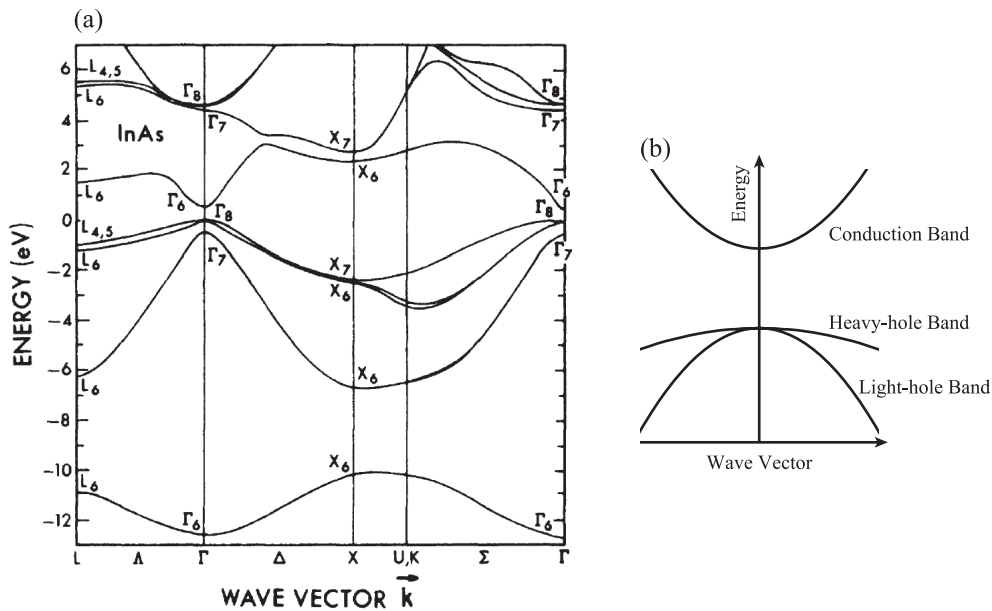


図 5.1: (a) InAs のバンド構造 [55]。 (b) Γ 点近傍のバンド構造。

5.2.2 量子ドット中の電子と正孔のエネルギー準位

【量子閉じ込め効果】

まず初めにバルク物質について考える。バルク物質では、図 5.2(a) のように電子が 3 次元に自由に運動できる。この場合、 Γ 点近傍の電子のエネルギー分散は波数 k に対して次の

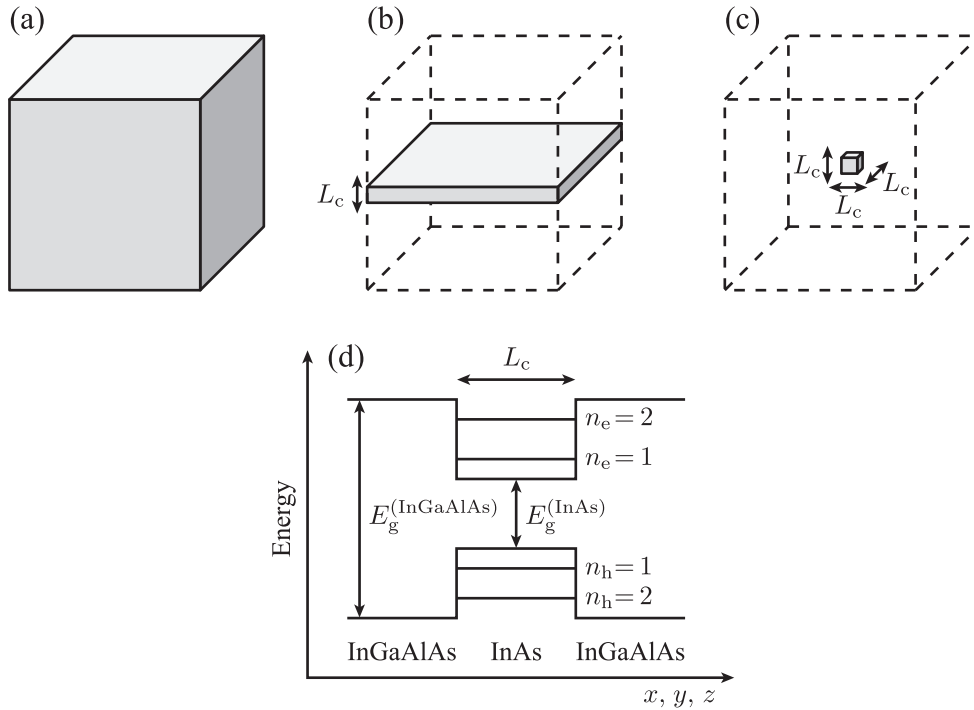


図 5.2: (a) バルク試料、(b) 量子井戸構造、(c) 量子ドット構造。(d) InAs 量子ドットのエネルギー準位。

ように書ける。

$$E_{3D}(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (5.1)$$

ここで E_g はバンドギャップであり、 m^* は電子の有効質量である。正孔の場合も同様に放物関数で表せるが、曲率は正孔の有効質量によって決まる。

次に図 5.2(b) のように z 軸方向に波動関数が閉じ込められている場合を考える。 z 軸方向に閉じ込められた長さを L_c とすると、 z 方向の状態は π/L_c によって量子化される。この場合の電子のエネルギーは次のように書ける。

$$E_{2D}(k_x, k_y, n_z) = E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(k_x^2 + k_y^2 + \frac{n_z^2 \pi^2}{L_c^2} \right), \quad (n_z = 1, 2, 3, \dots). \quad (5.2)$$

閉じ込められていない xy 面内は自由に運動できるため、 k_x と k_y は連続的な値になる。このような 1 次元の閉じ込め構造は量子井戸と呼ばれ、異なる種類の半導体で 2 次元的な面を挟んだヘテロ構造で実現している。また、2 次元の閉じ込め構造は量子細線と呼ばれ、2 方向でエネルギーの量子化が起こる。

図 5.2(c) のような 3 次元の閉じ込め構造は量子ドットと呼ばれる。量子ドット中の電子のエネルギーは次のように書ける。

$$E_{0D}(n_x, n_y, n_z) = E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n_x^2 \pi^2}{L_c^2} + \frac{n_y^2 \pi^2}{L_c^2} + \frac{n_z^2 \pi^2}{L_c^2} \right), \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots). \quad (5.3)$$

量子ドットではエネルギーが全方向に対して完全に量子化されていることが分かる。そのため、電子と正孔はともに離散的なエネルギー準位を占めることになる。上述のエネルギーの

量子化は量子閉じ込め効果と呼ばれ、波動関数の空間的な広がりが制限された場合に生じる効果である。閉じ込め構造を作るためには、バンドギャップの大きな異なる物質を用いてポテンシャル障壁を作ることが必要である。InAs 量子ドットの場合を具体的に考える。量子ドットの周りには InGaAlAs のバリア層を成長させた図 5.2(d) の構造になっている。バンドギャップは $E_g^{(\text{InAs})} < E_g^{(\text{InGaAlAs})}$ であるため、InAs の領域に波動関数が閉じ込められる。電子のエネルギー準位は $n_e = n_x + n_y + n_z - 2$ を用いると、 $n_e = 1, 2, 3, \dots$ と最低準位から順にエネルギー準位が決定していく。正孔についても同様に定義した n_h を用いることで離散的なエネルギー準位を表すことができる。単一量子ドットの分光によって、第 2 準位の発光や高次の多電荷状態について観測が報告されている [28, 29, 30]。

バルク物質での励起子は電子と正孔がクーロン引力により束縛された状態であった。量子ドット中の励起子ではクーロン引力に加えて量子ドットの閉じ込めポテンシャルによって電子と正孔が束縛された状態が形成されている。本研究では電子と正孔がともに最低エネルギー準位にある励起子を対象とする。

5.2.3 自己形成型量子ドットの形成過程

【Stranski-Krastanov モードの量子ドット】

試料として用いた自己形成型の量子ドットの成長について説明する。薄膜をエピタキシャル成長させるとき、成長条件によって量子ドットを自己形成させることができる。この自己形成型量子ドットの成長モードの 1 つとして Stranski-Krastanov (SK) モードがある。これは基板と格子定数が異なる物質をエピタキシャル成長させるときに現れる成長モードであり、3 次元的な島状の量子ドットが自己形成される。例として GaAs 基板上に InAs 量子ドットを成長させる場合を説明する。GaAs の格子定数は 5.65325 \AA 、InAs の格子定数は 6.0583 \AA であるため、6.7% の格子不整合がある。そのため、エピタキシャル成長させると InAs には圧縮歪み加わる。InAs の被覆率が小さい場合は 2 次元的な InAs 層が成長するため量子ドットは現れない。しかし、さらに被覆率が増加すると 3 次元的な InAs 量子ドットが成長するようになる。これは 3 次元的になることで成長面内の歪みを緩和するためである。しかし、3 次元的になることで表面積は増加するので、「表面積の増加による不安定化」よりも「歪みの緩和による安定化」が勝る場合に量子ドットが形成される。GaAs 基板上に作製した InAs 量子ドットの場合、被覆率が 1.5 モノレイヤー (ML) を超えると量子ドットが形成されることが報告されている [77]。

【歪補償法による量子ドットの多重積層化】

量子ドットを成長させた上にスペーサー層として GaAs などの基板と同様の物質を成長させることで、再び量子ドットの成長が可能になる。このように量子ドット層とスペーサー層を交互に成長させることで、量子ドットを多重に積層することができる。単層の量子ドット層では発光強度が弱いために信号の検出が困難であるが、多重に積層することで信号強度を強めることができる。しかし、InAs 量子ドットと GaAs スペーサー層を繰り返し成長させる場合は、積層回数の増加とともに面内の歪みの影響が蓄積していく。そのため、この積層を繰り返した場合は 10 層程度で量子ドット形成の限界に達してしまう。

さらに多く積層した量子ドットを作製するには、成長面内の歪みの蓄積を均一にする必要がある。面内の歪みを制御する手法として歪補償という成長手法が報告されている [76]。こ

の手法では量子ドット層どうしの中に成長させるスペーサー層の格子定数を制御する。基板よりも大きな格子定数を持つ量子ドットを積層するとき、スペーサー層には基板の格子定数よりも小さな物質を用いる。これにより、量子ドットを成長させたときに生じる歪みの影響をスペーサー層が相殺しながら積層を繰り返すことができる。InAs 量子ドットを成長させる場合はスペーサー層として InGaAlAs を用いている。混合比を変えることでスペーサー層の格子定数を自在に調整できるため、最適な成長条件を実現することができる。この手法を用いることで 300 層の量子ドット層を積層することができると報告されている [76]。

【多重積層 InAs 量子ドット】

本研究で用いた試料は、歪補償法を用いて多重積層させた InAs 量子ドットである。試料の積層構造を図 5.3(a) に示す。量子ドットの成長基板として InP の (311) 面を用いた。基板上にまず InAlAs のバッファ層を 150 nm 成長させ、その後に InAs の量子ドット層と InGaAlAs のスペーサー層を交互に成長させた。スペーサー層の厚さは 20 nm であり、4 モノレイヤー (ML) の厚さの量子ドットを 60 層積層させた。実験に用いた試料の原子間力顕微鏡像 (AFM 像) は図 5.3(b) のようになっている。[01 $\bar{1}$] 方向、[2 $\bar{3}3$] 方向、[311] 方向を、それぞれ X 軸、Y 軸、Z 軸とする。図 5.3(b) を見ると、量子ドットはわずかに Y 軸方向が長い楕円型をしていることが分かる。試料の量子ドットサイズの平均は、X 軸方向が 35 nm、Y 軸方向が 51 nm、Z 軸方向 (高さ) が 4.1 nm である。歪補償法を用いているため、成長面内の歪みが均一に維持される。そのため、量子ドットのサイズの不均一性が小さく最密充填で成長する。

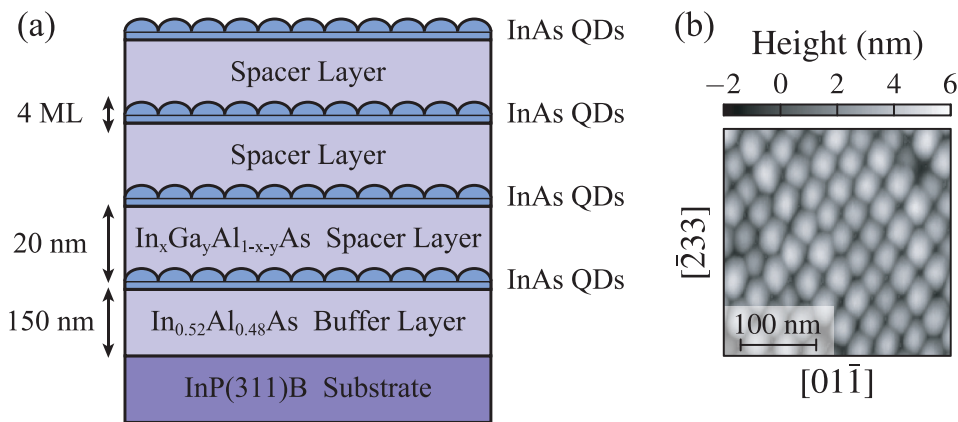


図 5.3: (a) 多重積層 InAs 量子ドットの積層構造。(b) 試料の原子間力顕微鏡像。

【量子ドットとスペーサー層の格子不整合】

量子ドットを多重に積層するためには、スペーサー層の格子定数と歪みの関係が重要になる。本研究では、量子ドットに加わる歪みの影響を明らかにするために、スペーサー層の組成を変えた 5 つの試料に対して光学測定を行った。図 5.4(a) は 5 つの試料 (S1、S2、S3、S4、S5) のスペーサー層の格子定数を、量子ドットとの格子不整合に対してプロットしたものである。試料 S1 から試料 S5 にかけて格子不整合が単調に増加する 5 つの試料を実験に用いた。

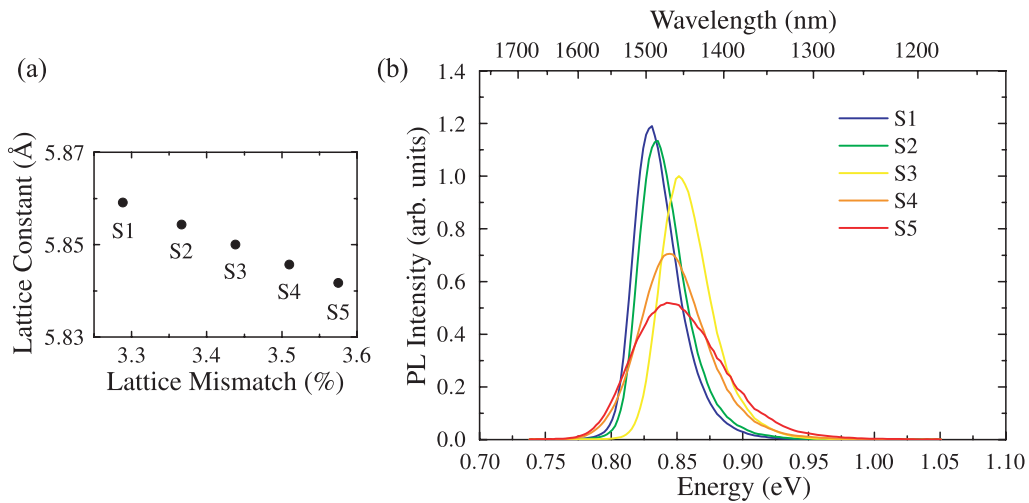


図 5.4: (a) スペース層の格子定数。InAs との格子不整合の関数としてプロットした。(b) InAs 量子ドットの発光スペクトル。発光スペクトルは温度 3.4 K で測定した。

図 5.4(b) は 5 つの InAs 量子ドット試料の発光スペクトルである。励起光には中心波長 800 nm のパルスレーザーを用い、温度 3.4 K で測定を行った。5 つの試料に対する発光強度は試料 S3 の最大値で規格化している。温度 3.4 K において 1.5 μm の波長領域（通信波長帯）で発光していることが分かる。また、広いスペクトル幅を示していることが分かる。これは、量子ドットのサイズや形状によって励起子共鳴エネルギーが変化するためである。スペクトル幅はサイズ・形状・歪みの不均一性を反映している。試料 S5 のスペクトルの半値全幅は 77.0 meV であり、試料 S1 の半値全幅（36.7 meV）の 2 倍広いスペクトルになっている。

5.2.4 実験方法

【多光波混合測定的光学系】

量子ドットの光学特性を測定するために用いた多光波混合測定的光学系の模式図を図 5.5 に示す。作製した光学系は四光波混合及び六光波混合を行うことができる。Nd:YAG レーザーの倍波（532 nm の CW 光）をポンプ光源として受動モード同期チタンサファイアレーザーで中心波長 758 nm のパルス光を生成する。このパルス光を光パラメトリック発振器（OPO）に入射して波長変換を行う。InAs 量子ドットの励起子共鳴波長に合わせるために、OPO で生成した波長は 1470 nm 中心のパルスになるようにした。パルスの時間幅は 130 fs であった。このパルスを図 5.5 のように A、B、C の 3 つの光学経路に分ける。ここで 3 つの経路はステップモーター駆動のディレイステージを通るため、光路長を変えることができる。この光路長の変化がパルスの入射時刻を変えることに対応する。励起パルスの偏光は $1/2$ 波長板（ $\lambda/2$ ）と直線偏光子（LP）を用いて直線偏光にした。測定する回折方向の信号だけをアイリスを通して透過光を遮断した。信号の検出にはフォトダイオードを用い、光学チョッパーとロックイン増幅器によって信号の取得を行った。3 パルス励起の測定では光学チョッパーに B と C の光を通した。2 パルス励起の実験では C の光学経路を遮断し、A と B の光を光学チョッパーに通した。BBO 結晶を用いた時刻調整用の光学経路と測定用の光学経路を切り換えるためにフリップミラーを配置した。試料はクローズドサイクルの冷凍機内に取

り付け、温度 3.4 K で測定を行った。

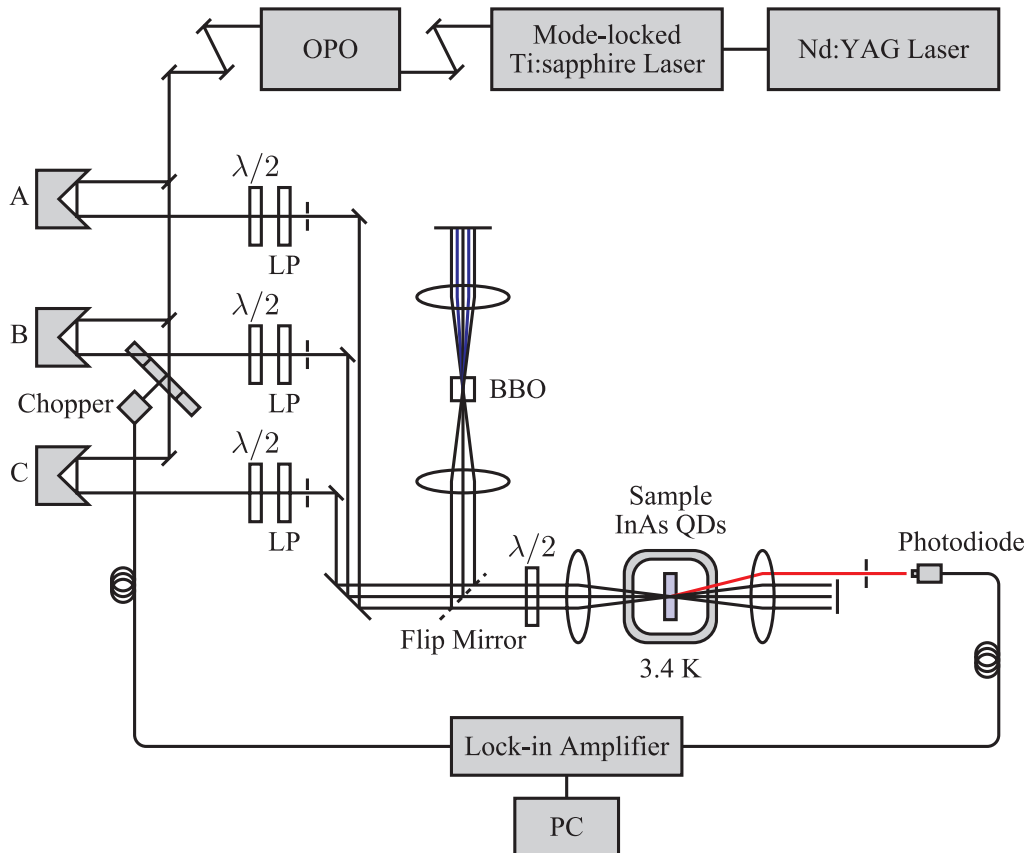


図 5.5: InAs 量子ドットの励起子に対する多光波混合測定的光学系。

【時間原点の調整法】

多光波混合の実験では、第1励起パルスとその後に遅れて入射する励起パルスの入射時刻の差を変えることで位相緩和を測定する。そのため、3つの励起パルスの時間原点を一致させる必要がある。3つのパルスの時間原点は図 5.5 のフリップミラーで時刻調整用の経路に切り換えることで行う。3つのパルスをレンズで BBO 結晶に絞り、透過光を紙で受ける。紙面に投影された透過光を CCD カメラで撮影する。このとき、3つのパルスの透過方向には BBO 結晶によって第2次高調波が発生する。3つのパルスが異なる時刻に入射している場合は3つの第2高調波が CCD カメラで観測できる。3つのパルスが同時刻に入射している場合は、異なるパルス間で作られる第2高調波が発生する。そのため、先程の3つの透過方向の高調波だけでなく、その間にも高調波の光が観測できるようになる。この違いを利用して、透過方向の間に高調波が観測される時を時間原点（パルスが同時刻に入射している状態）と決めることができる。時間原点の調整を行った後はフリップミラーを下げ、試料に光を入射して測定を行う。図 5.6(a) は3つのパルスの時刻が同時刻になっていない場合の第2高調波の模式図である。BBO 結晶の後ろにはパルスの透過方向に3つの第2高調波が発生する。3つのパルスが同時刻に入射している場合の模式図が図 5.6(b) である。同時刻に入射するため、透過方向の他に異なるパルス間で発生した第2高調波の信号が現れる。

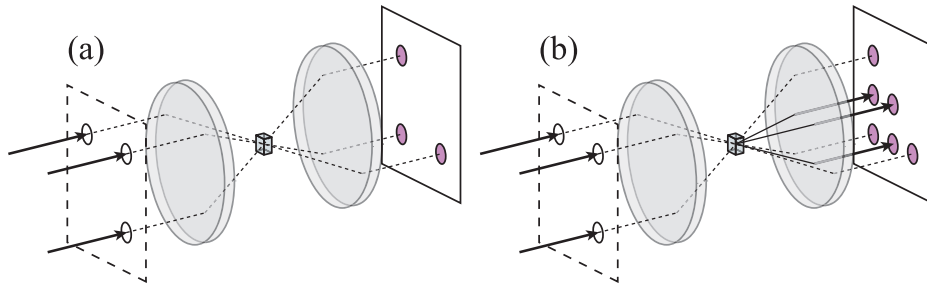


図 5.6: 時間原点の調整法。(a) 時刻が同時刻になっていない場合。(b) 時刻が同時刻になっている場合。

【多光波混合信号の回折方向】

第1、第2、第3励起パルスをそれぞれ k_1 、 k_2 、 k_3 方向として多光波混合信号の現れる方向について考える。四光波混合の理論で説明したように、3つのパルスによる四光波混合信号は $k_3 + k_2 - k_1$ 方向に現れる。また、第2と第3励起パルスが同一のパルスを用いる場合（つまり $k_2 = k_3$ ）、信号は $2k_2 - k_1$ 方向に現れる。

光学経路 A、B、C を通った励起パルスの入射方向を k_A 、 k_B 、 k_C とする。図 5.7 にパルスの透過方向を黒丸で表した。このとき、四光波混合信号は赤丸の位置に現れる。さらに六光波混合信号についても四光波混合の理論と同様に考えると、青丸の位置に現れることが分かる。四光波混合では $2k_A - k_B$ 方向と $k_A + k_B - k_C$ 方向に回折された信号を測定した。これらの方向は（第1、第2、第3）の励起パルスをそれぞれ (k_B, k_A, k_A) と (k_C, k_B, k_A) とした場合に対応している。六光波混合では（第1、第2、第3） = (k_C, k_B, k_A) として現れる $2k_A - 2k_B + k_C$ 方向の信号を測定した。他の回折方向の信号は励起パルスの順序を入れ替えることで現れる信号であり、測定を行った信号と同様の結果を与える。

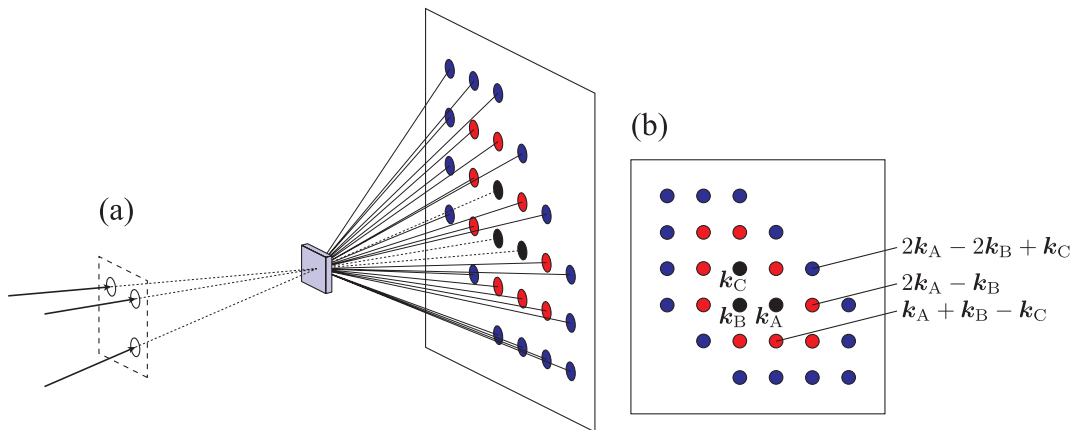


図 5.7: (a) 透過配置での多光波混合信号の回折方向。(b) 多光波混合信号の回折方向の模式図。透過光の位置（黒丸）、四光波混合信号（赤丸）、六光波混合信号（青丸）を表している。

【位相緩和の測定方法】

時間原点の調整によって、試料に入射する時刻は3本のパルスで同時刻になっている。第1、第2、第3励起パルスの入射時刻を t_1 、 t_2 、 t_3 とすると、同時刻の場合は $t_1 = t_2 = t_3$ になっている。励起パルスの時間間隔を遅延時間と呼び、 $\tau_{21} = t_2 - t_1$ 、 $\tau_{32} = t_3 - t_2$ と定

義する。2パルス励起四光波混合の場合について、位相緩和の測定方法を説明する。第1励起パルスのディレイステージを固定し、第2パルスのディレイステージを動かす。これにより第1励起パルスと第2励起パルスで光学経路の差が生まれ、遅延時間 τ_{21} を変化させる。各遅延時間 τ_{21} ごとに四光波混合信号の信号強度 I を測定することで、 $I \propto \exp[-4\tau_{21}/T_2]$ の指数減衰形状から位相緩和時間 T_2 を求めることができる。3パルス励起の六光波混合測定でも同様に光学経路を変化させることで位相緩和を測定する。

【励起偏光依存性の測定方法】

2パルス励起四光波混合測定では、励起偏光依存性の測定を行った。1/2波長板と直線偏光子を用いて、2本のパルスを平行した直線偏光に調整した。励起直前の1/2波長板を回転させることで直線偏光の偏光角度を変化させながら、四光波混合信号の信号強度を測定した。ここで試料の $[01\bar{1}]$ 方向と $[\bar{2}33]$ 方向をそれぞれ X 軸と Y 軸とし、 X 偏光から測定を始めて全体で 360° 回転した測定を行った。 X 偏光から測って直線偏光の角度が 0° 、 45° 、 90° となる場合を X 偏光、 D 偏光、 Y 偏光と呼ぶことにする。これらの偏光条件では四光波混合信号の遅延時間依存性を測定した。円偏光励起の測定では、励起直前の1/2波長板の代わりに1/4波長板を用いることで直線偏光を右円偏光に変換して励起を行った。

5.3 四光波混合法を用いた InAs 量子ドット中の励起子の位相緩和測定

量子ドット中の励起子は、結晶軸方向に依存してエネルギー分裂した2つの状態を形成している。2パルス励起と3パルス励起の四光波混合法を用いることでこれらの励起子状態に対する位相緩和時間と励起子寿命の測定を行った。以下では位相緩和時間と励起子寿命の測定、位相緩和に現れる量子ビートの測定の結果について説明する。

5.3.1 励起子位相緩和の測定

量子ドットに加わる歪みの大きさが5つの試料の中で中間に位置しているのは試料S3である。この試料に対する2パルス励起四光波混合信号の遅延時間依存性を図5.8に示す。2つの励起パルスの偏光は互いに平行な直線偏光を用い、 $2k_2 - k_1$ 方向の信号を測定した。量子ドットの発光スペクトルの線幅は励起パルスのスペクトル線幅よりも十分に広いため、四光波混合信号は完全な不均一系の結果になる。四光波混合の理論で説明したように、現象論的に導入した位相緩和時間 T_2 を用いることで不均一系での信号強度 I は $I(\tau_{21}) \propto \exp[-4\tau_{21}/T_2]$ と表せる。図5.8は X 偏光励起と Y 偏光励起に対する結果である。遅延時間100 psより以前には速い減衰形状を示し、その後は指数減衰を示すことが分かる。指数減衰部分の傾きから位相緩和時間を求めると、 X 偏光励起では $T_{2X} = 1223$ ps、 Y 偏光励起では $T_{2Y} = 763$ ps となり、 X 偏光と Y 偏光で位相緩和時間が異なる結果となった。また、 X 偏光励起と Y 偏光励起での信号強度を比較すると、 Y 偏光励起の場合の方が信号強度が強い。これらの結果は、 X 偏光と Y 偏光で異なる励起子状態を励起していることを表している。それぞれの偏光に対応させて X 励起子と Y 励起子と呼ぶことにする。2つの励起子状態を比較すると、 X 励起子状態の方が緩和時間が長く信号強度が弱いことが分かった。

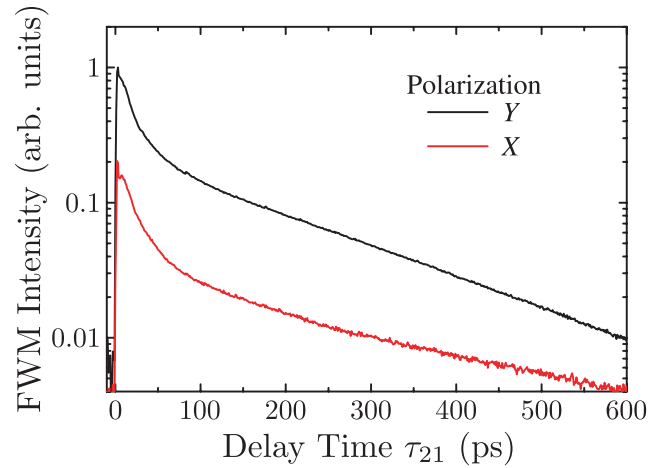


図 5.8: 2 パルス励起四光波混合信号の遅延時間依存性。X 偏光励起と Y 偏光励起による測定結果を示した。

5.3.2 励起子寿命の測定

3 パルス励起四光波混合法を用いることで励起子寿命の測定を行った。第 1 と第 2 励起パルスの時間間隔 τ_{21} を固定し、第 2 と第 3 励起パルスの時間間隔 τ_{32} を遅延時間として緩和形状を測定することで励起子寿命 T_1 を測定することができる。四光波混合の理論で説明したように、信号強度 I は $I(\tau_{32}) \propto \exp[-2\tau_{32}/T_1]$ と表せる。3 つの励起パルスの偏光は互いに平行な直線偏光を用い、四光波混合信号は $k_3 + k_2 - k_1$ 方向の信号を測定した。測定の結果を図 5.9 に示す。指数減衰の傾きから励起子の寿命は $T_{1X} = 1324$ ps、 $T_{1Y} = 1081$ ps であることが分かった。励起子寿命を比較すると、X 励起子の方がわずかに長寿命である。これらの差は、2 つの励起子状態のエネルギー関係に起因していると考えられる。X 励起子の方が長寿命であるという結果は、X 励起子状態が Y 励起子状態よりもわずかに低エネルギー側に位置していることを示唆している。

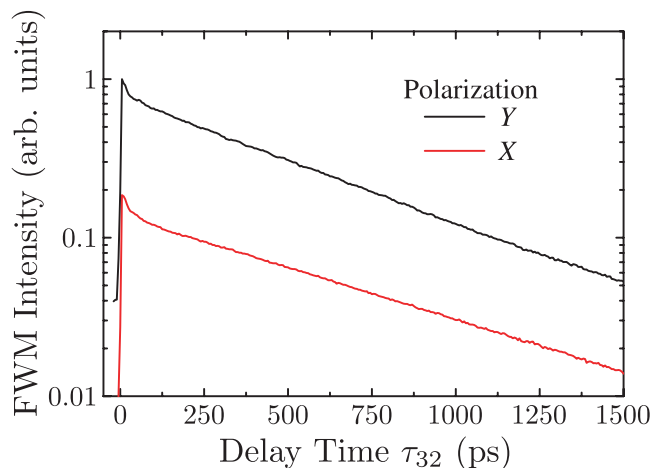


図 5.9: 3 パルス励起四光波混合信号の遅延時間依存性。第 2 励起パルスに対する第 3 励起パルスの入射時刻の遅延時間 τ_{32} を関数とし、X 偏光励起と Y 偏光励起による測定結果を示した。

5.3.3 励起子位相緩和と励起子寿命の関係

位相緩和時間 T_2 には励起子寿命 T_1 の影響が含まれている。励起子の位相緩和時間 T_2 と励起子寿命 T_1 の間には

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}, \quad (5.4)$$

の関係がある。ここで T_2^* は純位相緩和と呼ばれ、励起子寿命に依らない位相緩和成分である。純位相緩和は格子振動や励起子間の多体相互作用が原因で生じることが報告されている。純位相緩和がない場合は $T_2 = 2T_1$ になるが、固体試料では純位相緩和を完全に取り除くことは困難である。 T_2 と T_1 の関係で因子が2倍異なるのは、位相緩和時間は分極 (polarization) の緩和に対して定義し、寿命は励起子の分布数 (population) の緩和に対して定義するためである。つまり位相緩和は $P(t) \propto \exp[-t/T_2]$ の緩和であり、寿命は $I_{\text{pop}}(t) \propto \exp[-t/T_1]$ の緩和である。純位相緩和がない場合は $T_2/T_1 = 2$ となり、分極による信号強度 $I_{\text{pol}}(t) \propto |P(t)|^2 \propto \exp[-2t/T_2]$ の緩和は、励起子寿命による緩和 $I_{\text{pop}}(t)$ に達する。測定結果は $T_{2X}/T_{1X} = 0.92$ 、 $T_{2Y}/T_{1Y} = 0.71$ であり、位相緩和には純位相緩和の影響が含まれていることが分かる。

5.3.4 X 励起子と Y 励起子間の量子ビート

X 偏光と Y 偏光によって励起される状態をそれぞれ X 励起子と Y 励起子と呼び、励起子の位相緩和時間と励起子寿命について測定結果を示した。これら2つの励起子状態をともに励起した場合、位相緩和に時間的な振動構造が観測された。この振動は量子ビートと呼ばれ、エネルギー準位の解析に有力な結果を与える。X 励起子と Y 励起子のエネルギー関係を明らかにするために、位相緩和に現れる量子ビートについて議論を行う。

エネルギー的に分裂した2つの励起子状態を同時に励起した場合、量子ビートとしてエネルギー分裂に対応した周期の振動が観測される。この振動周期を測定することで、時間領域からエネルギー分裂の大きさを明らかにすることができる。X 励起子と Y 励起子の両方を励起するために、励起の直線偏光は X 偏光から 45° 回転した D 偏光を用いた。D 偏光での測定結果を図 5.10 に示す。D 偏光では量子ビートが観測されるのに対して、X 偏光と Y 偏光では量子ビートが現れない。この結果から、量子ドット中の励起子状態はエネルギー的に分裂していることが明らかになった。また、分裂した励起子状態は X 偏光と Y 偏光によって選択された状態であることが分かった。X 偏光 (Y 偏光) 励起では、X 励起子 (Y 励起子) のみが励起されるため、2状態間の量子ビートは生じない。

量子ビートの周期は 47.3 ± 0.5 ps であり、これは $\hbar\Delta_{XY} = 87 \pm 1$ μeV のエネルギー分裂に対応している。X 励起子と Y 励起子間のエネルギー分裂は微細構造分裂と呼ばれ、電子と正孔の異方的交換相互作用によって生じる [65, 68, 69, 78, 79, 80]。異方的交換相互作用は量子ドットの形状が X 方向と Y 方向で異なる場合に生じる。これは電子と正孔間のクーロン相互作用の交換積分が、形状の異方性によって X 方向と Y 方向で異なる値を持つためである。図 5.11 に量子ドット中の励起子状態と異方的交換相互作用の関係を示す。量子ドットの形状の異方性がなく異方的交換相互作用がゼロとなる場合は、励起子状態は右円偏光で励起される右巻き励起子 (R 励起子) と左円偏光で励起される左巻き励起子 (L 励起子) の

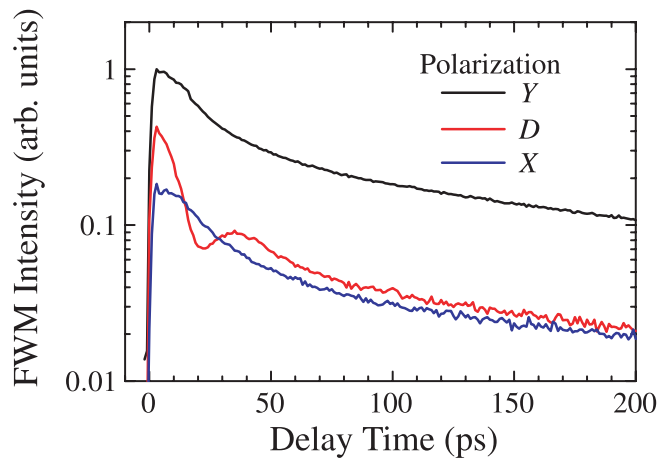


図 5.10: 異なる励起偏光での四光波混合信号の遅延時間依存性。遅延時間 0 ps から 200 ps の領域に対して、 X 、 D 、 Y 偏光の励起で測定を行った。

2 状態が縮退している。異方的交換相互作用がある場合は縮退が解けて、エネルギー的に分裂した X 励起子と Y 励起子の 2 状態を形成する。

微細構造分裂のエネルギー $\hbar\Delta_{XY}$ は量子ドットの形状やサイズに依存して異なる値を示す。この微細構造分裂エネルギーの不均一広がり、量子ビートでの振幅の減衰として現れる。図 5.10 の D 偏光励起では、量子ビートは 100 ps 以内に減衰している。分裂エネルギーは量子ビートの周期を決定しているため、量子ドットごとにわずかに異なる周期の量子ビートが生じる。四光波混合信号は集団の量子ドットを対象にしているため、緩和の初期に一致していた量子ビートが徐々にずれた形状として測定結果が得られる。この振動周期のずれにより、時間とともに減衰する量子ビートが観測される。

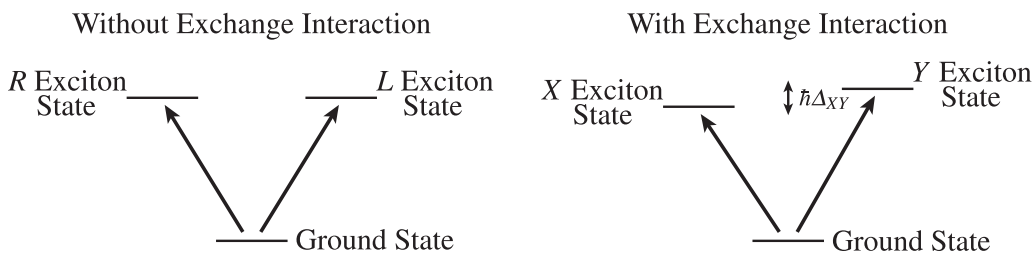


図 5.11: 励起子状態と異方的交換相互作用の関係。

5.3.5 励起子と励起子分子間の量子ビート

遅延時間 6 ps 以内の時間領域ではさらに速い周期の量子ビートが観測された。図 5.12 に X 、 D 、 Y 偏光励起の結果を示す。 X 励起子と Y 励起子間の量子ビートの場合では D 偏光励起でしか量子ビートが現れなかったのに対して、この量子ビートはどの励起偏光の場合でも観測された。この時間領域に観測される振動構造として、励起子と励起子分子間の量子ビートが報告されている [65, 80]。四光波混合の信号光を放出する遷移過程には、「励起子状態から基底状態への遷移」と「励起子分子状態から励起子状態への遷移」の 2 つがある。

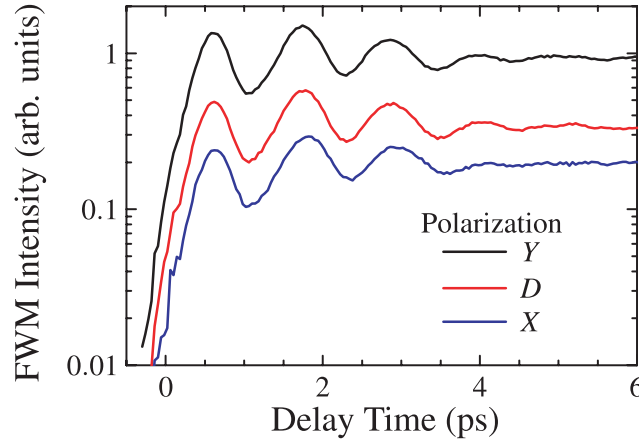


図 5.12: 四光波混合信号の遅延時間依存性。遅延時間 0 ps から 6 ps の領域に対して、X、D、Y 偏光の励起で測定を行った。

励起子分子状態から励起子状態への遷移では、励起子分子の束縛エネルギー $\hbar\Delta_B$ の分だけ小さなエネルギーの光を放出する。このエネルギー差が原因で励起子分子ビートが生じる。微細構造分裂による X 励起子と Y 励起子間の量子ビートと同様に、励起子分子ビートでも振幅の減衰が観測された。これは励起子分子の束縛エネルギーが量子ドットの形状やサイズによって不均一広がりを示すためである。測定した励起子分子ビートの振動周期をもとに、対応するエネルギーを計算すると X 偏光励起の場合は $\hbar\omega_X = 3.35 \pm 0.02$ meV、Y 偏光励起の場合は $\hbar\omega_Y = 3.52 \pm 0.02$ meV という結果が得られた。Y 偏光励起の場合の方がわずかに短い振動周期であり、対応するエネルギーは X 偏光励起と比べてわずかに大きな値となった。この振動周期の違いは X 励起子と Y 励起子のエネルギー分裂 $\hbar\Delta_{XY}$ によって説明することができる。図 5.13 に示した量子ドット中の励起子状態をもとに、励起偏光と振動周期の関係を議論する。図 5.13 で E_X (E_Y) は X 偏光 (Y 偏光) の励起電場を表し、 μ_{gX} (μ_{gY}) は X 励起子 (Y 励起子) 状態と基底状態間の双極子モーメントを表している。励起子分子状態と励起子状態間の双極子モーメントも同様に μ_{XB} (μ_{YB}) とする。励起パルスによる遷移は、双極子モーメントと励起電場の積で表される光と物質の相互作用によって決まる。矢印は光励起による遷移を表し、線の太さは遷移の強さを表している。図 5.13 に示したように、X 偏光励起の場合は「基底状態、X 励起子状態、励起子分子状態」の 3 状態間の遷移になり、Y 励起子は励起されない。これに対して Y 偏光励起では、X 励起子の役割が Y 励起子に置き換わった遷移になる。基底状態のエネルギーを基準としたときの「X 励起子と Y 励起子のエネルギーの平均値」を $\hbar\omega_{ex}$ とする。このとき、X 励起子、Y 励起子、励起子分子のエネルギーはそれぞれ $\hbar\omega_{ex} - \hbar\Delta_{XY}/2$ 、 $\hbar\omega_{ex} + \hbar\Delta_{XY}/2$ 、 $2\hbar\omega_{ex} - \hbar\Delta_B$ と表せる。X 偏光 (Y 偏光) 励起での励起子分子ビートの角周波数 ω_X (ω_Y) はエネルギーに換算して

$$\hbar\omega_X = (\hbar\omega_{ex} - \hbar\Delta_{XY}/2) - \{(2\hbar\omega_{ex} - \hbar\Delta_B) - (\hbar\omega_{ex} - \hbar\Delta_{XY}/2)\} = \hbar\Delta_B - \hbar\Delta_{XY}, \quad (5.5)$$

$$\hbar\omega_Y = (\hbar\omega_{ex} + \hbar\Delta_{XY}/2) - \{(2\hbar\omega_{ex} - \hbar\Delta_B) - (\hbar\omega_{ex} + \hbar\Delta_{XY}/2)\} = \hbar\Delta_B + \hbar\Delta_{XY}, \quad (5.6)$$

となることが分かる。ここで、第1項は励起子状態から基底状態への遷移に伴って放出される光のエネルギーであり、第2項は励起子分子状態から励起子状態への遷移で放出される光のエネルギーである。分裂エネルギー $\hbar\Delta_{XY}$ が正のとき $\omega_X < \omega_Y$ となり、測定結果で現れた振動周期の励起偏光依存性と一致する。 X 励起子と Y 励起子間の量子ビートではエネルギー分裂の大きさが量子ビートの周期が決まるため、2つの励起子状態の相対的なエネルギー関係を決定することができなかった。これに対して、励起子分子ビートの測定結果である $\omega_X < \omega_Y$ から、図 5.13 のように Y 励起子が X 励起子より高いエネルギーに位置していることが分かった。

励起偏光と振動周期の関係が明らかになったので、次に励起子分子束縛エネルギーと微細構造分裂のエネルギーを求める。これらのエネルギーは X 偏光と Y 偏光での励起子分子ビートの角周波数 ω_X と ω_Y により、 $\hbar\Delta_B = \hbar(\omega_Y + \omega_X)/2$ と $\hbar\Delta_{XY} = \hbar(\omega_Y - \omega_X)/2$ の関係から求めることができる。測定結果をもとに計算すると、 $\hbar\Delta_B = 3.43 \pm 0.01$ meV と $\hbar\Delta_{XY} = 83 \pm 15$ μ eV という結果が得られた。励起子分子束縛エネルギーは微細構造分裂エネルギーと比べて1桁大きな値となっている。このエネルギースケールの違いが、励起子分子ビートと微細構造分裂による量子ビートが全く異なる時間スケールで観測される理由である。励起子分子ビートから求めた微細構造分裂 $\hbar\Delta_{XY}$ の値は、 D 偏光励起による X 励起子と Y 励起子間の量子ビートから求めた値 ($\hbar\Delta_{XY} = 87 \pm 1$ μ eV) と正確に一致している。この一致からも、図 5.13 で示すエネルギー関係は量子ドット中の励起子状態を正しく表していることが分かる。

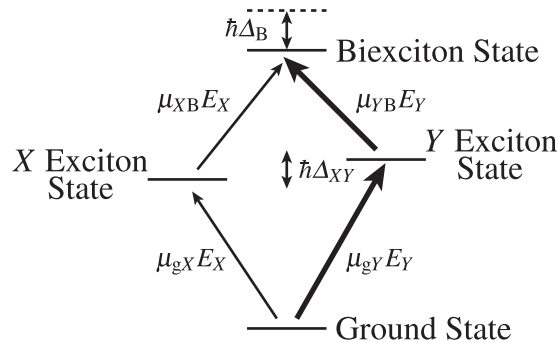


図 5.13: 量子ドット中の状態。基底状態、 X 励起子状態、 Y 励起子状態、励起子分子状態の4準位で形成されている。

5.3.6 量子ビートの解析から得られた励起子状態の特性

以上の測定によって明らかになった点をまとめる。3つの直線偏光 (X 偏光、 D 偏光、 Y 偏光) の励起条件で四光波混合信号の遅延時間依存性を測定した。測定の結果、量子ドット中の励起子状態は X 偏光によって励起される X 励起子と Y 偏光によって励起される Y 励起子の2状態が存在することが分かった。励起子の位相緩和時間は X 偏光励起では $T_{2X} = 1223$ ps、 Y 偏光励起では $T_{2Y} = 763$ ps となり、励起子寿命は X 偏光励起で $T_{1X} = 1324$ ps、 Y 偏光励起で $T_{1Y} = 1081$ ps という結果になった。励起子の位相緩和時間と励起子寿命のどちらも Y 励起子の方が短いことが分かった。

D 偏光励起での測定では、これらの励起子状態のエネルギー分裂による量子ビートが観測された。この励起子状態の微細構造分裂による量子ビートは数十 ps の時間スケールで観測され、振動周期から計算することで、エネルギー分裂は $\hbar\Delta_{XY} = 87 \pm 1 \mu\text{eV}$ であることが分かった。また、数 ps の時間スケールでは励起子分子と励起子間の量子ビートである励起子分子ビートが観測された。 X 偏光励起と Y 偏光励起での励起子分子ビートを解析することで、量子ドット中の励起子状態は X 励起子の方が Y 励起子よりも低いエネルギー準位を持っていることが分かった。また、励起子分子の束縛エネルギーは $\hbar\Delta_B = 3.43 \pm 0.01 \text{ meV}$ であることが分かった。この値は微細構造分裂エネルギーよりも1桁大きいため、量子ビートが観測される時間スケールも1桁小さな結果となっている。

5.4 InAs 量子ドット中の X 励起子と Y 励起子

前に説明した量子ビートの測定から、量子ドット中の励起子状態が X 偏光によって励起される X 励起子と Y 偏光によって励起される Y 励起子の2状態に分裂していることを明らかにした。以下ではこれら2つの励起子状態に対する理論的扱いを導出する。さらに、得られた波動関数の扱いをもとに X 励起子と Y 励起子間の量子ビートの偏光依存性について議論を行う。

5.4.1 伝導帯電子と価電子帯正孔の状態

試料である InAs のバンド構造は以前に説明した。ここでは Γ 点の電子と正孔に対して波動関数の扱いを議論する。量子ドット中の電子と正孔の波動関数はそれぞれ、「量子ドットによる閉じ込めポテンシャルによって形成される包絡関数」と「固体中のプロット関数によって形成される軌道関数」の積で記述できる。励起光の偏光に依存するのは軌道関数部分であるので、バンド構造を考察することで電子と正孔の軌道関数の理論的扱いを導出する。直接遷移型半導体である InAs の Γ 点近傍のバンド構造を図 5.14 に模式的に表した。電子の軌道関数は伝導帯で s 型となり価電子帯で p 型となる。価電子帯の p_x 、 p_y 、 p_z 軌道はスピン軌道相互作用によって縮退が解ける。これにより、全角運動量 J について $J = 1/2$ と $J = 3/2$ の状態に分裂する。ここで2重に縮退した $J = 1/2$ 、 $J_z = \pm 1/2$ のバンドはスプリットオフ

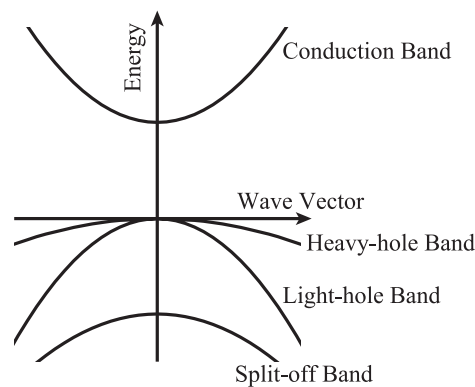


図 5.14: 直接遷移型半導体のバンド構造。

バンドと呼ばれ、 $J = 3/2$ のバンドから十分に分離されている。このスピン軌道相互作用による分裂は 0.38 eV と報告されている [81]。スプリットオフバンドは本研究の光学過程に寄与しないので、以下では扱わない。

$J = 3/2$ の 4 状態は $J_z = \pm 3/2$ の重い正孔 (hh) バンドと $J_z = \pm 1/2$ の軽い正孔 (lh) バンドで書かれる。歪みや量子閉じ込めの影響がないバルク物質では、これら hh バンドと lh バンドは Γ 点で縮退している。量子ドットでは、量子閉じ込め効果によってエネルギー分裂し、lh バンドは hh バンドよりも高エネルギー側にシフトした正孔の状態になる。

5.4.2 重い正孔励起子と軽い正孔励起子

【重い正孔励起子と軽い正孔励起子の波動関数】

光学励起によって価電子帯の電子が伝導帯に励起されると、価電子帯では電子の欠損が生じるので正孔が励起されたことになる。この価電子帯の正孔と伝導帯の電子がクーロン引力によって束縛状態を作ったものが励起子である。価電子帯には重い正孔 (hh) バンドと軽い正孔 (lh) バンドの 2 つのバンドがあるので、励起子も価電子帯の種類に対応して hh 励起子と lh 励起子の 2 種類が区別される。正孔が励起される $J = 3/2$ のバンドは 4 つのバンドから成るため、励起子中の正孔が $J_z = \pm 3/2$ の状態を持つものを hh^\pm 励起子、 $J_z = \pm 1/2$ の状態を持つものを lh^\pm 励起子と書いて区別することにする。

波動関数の空間的な変化が緩やかな場合、励起子の波動関数は電子の波動関数と正孔の波動関数の直積で記述することができる。さらに先程記述したように、電子と正孔の波動関数はそれぞれ包絡関数部分と軌道関数部分に分離できる。偏光と密接に関係している軌道関数について以下に議論を行う。偏光特性に寄与しない包絡関数部分は最終的に規格化定数に含むことができるので省略する。

Γ 点近傍のバンド構造は軌道角運動量 l, m の原子軌道 $|l, m\rangle$ によって記述できる。この状態は球面調和関数 Y_l^m を用いて、 $|l, m\rangle = Y_l^m$ と表される。この球面調和関数とスピン状態の積によって軌道関数は構成されている。伝導帯の電子の軌道関数は s 型なので、等方的な球面調和関数 Y_0^0 の軌道に上向きか下向きの電子スピンが入ることになる。上向きと下向きの電子のスピンを \uparrow と \downarrow と表すことにすると、電子の軌道関数は

$$|\phi_{e+}\rangle = |0, 0\rangle_e \uparrow = Y_0^0 \uparrow, \quad |\phi_{e-}\rangle = |0, 0\rangle_e \downarrow = Y_0^0 \downarrow, \quad (5.7)$$

と書ける。価電子帯の正孔の軌道関数は p 型なので、 P_j ($j = x, y, z$) の軌道に上向きか下向きの正孔のスピンが入ることになる。ここで p 型の軌道関数は球面調和関数 Y_l^m ($l = 1, m = \pm 1, 0$) の線形結合によって、 $P_x = (-1/\sqrt{2})(Y_1^1 - Y_1^{-1})$ 、 $P_y = (i/\sqrt{2})(Y_1^1 + Y_1^{-1})$ 、 $P_z = Y_1^0$ と定義される。上向きと下向きの正孔のスピンを \uparrow と \downarrow と表すことにする。重い正孔の状態 $|\phi_{hh^\pm}\rangle$ と軽い正孔の状態 $|\phi_{lh^\pm}\rangle$ は、それぞれ全角運動量「 $J = 3/2, J_z = \pm 3/2$ 」と「 $J = 3/2, J_z = \pm 1/2$ 」によって特徴付けられている。軌道角運動量 L に対する波動関数 $|L, L_z\rangle_h$ とスピンに対する波動関数 $(\text{spin})_h$ に分解すると、正孔の状態は次のように書かれる。

$$|\phi_{hh+}\rangle = |1, 1\rangle_h \uparrow = -\frac{1}{\sqrt{2}}(P_x + iP_y) \uparrow, \quad (5.8)$$

$$|\phi_{lh+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|1, 1\rangle_h \downarrow + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|1, 0\rangle_h \uparrow = -\frac{1}{\sqrt{6}}(P_x + iP_y) \downarrow + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}P_z \uparrow, \quad (5.9)$$

$$|\phi_{lh-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|1, -1\rangle_h \uparrow + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|1, 0\rangle_h \downarrow = \frac{1}{\sqrt{6}}(P_x - iP_y) \uparrow + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}P_z \downarrow, \quad (5.10)$$

$$|\phi_{hh-}\rangle = |1, -1\rangle_h \downarrow = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x - iP_y) \downarrow. \quad (5.11)$$

上述の電子と正孔の軌道関数を掛け合わせることで励起子状態が記述される。ここで、電子と正孔のスピン状態について注意が必要である。光励起によって励起子を生成する場合、価電子帯の電子が伝導帯に励起されるので電子と正孔は反平行のスピン状態になる。 z 軸方向から光を入射した場合を考えると、励起される励起子は xy 面の軌道が $\uparrow\downarrow$ または $\downarrow\uparrow$ の掛け合わせになる。4つの正孔の状態に対応した励起子状態 $|\psi_{\text{exciton}}\rangle$ は、次のように書かれる。

$$|\psi_{hh+}\rangle = |\phi_{e-}\rangle|\phi_{hh+}\rangle, \quad (5.12)$$

$$|\psi_{lh+}\rangle = |\phi_{e+}\rangle|\phi_{lh+}\rangle, \quad (5.13)$$

$$|\psi_{lh-}\rangle = |\phi_{e-}\rangle|\phi_{lh-}\rangle, \quad (5.14)$$

$$|\psi_{hh-}\rangle = |\phi_{e+}\rangle|\phi_{hh-}\rangle. \quad (5.15)$$

【重い正孔励起子と軽い正孔励起子の双極子モーメント】

hh^\pm 励起子と lh^\pm 励起子の波動関数が記述できたので、次に励起子の双極子モーメントについて考える。電子の波動関数は等方的であるのに対して、正孔の波動関数は直交した3つの成分 (P_x, P_y, P_z) によって異方的になっている。基底状態を $|g\rangle$ とし、双極子モーメントの演算子を d とする。 z 軸方向から光を入射したとき、基底状態と励起子状態間の遷移双極子モーメントは (x, y, z) 成分として次のようになる。ここで、演算子 d の規格化定数は $|\langle g|d|\psi_{hh+}\rangle| = 1$ となるように決定した。

$$\langle g|d|\psi_{hh+}\rangle = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle g|d|\psi_{hh-}\rangle = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.16)$$

$$\langle g|d|\psi_{lh+}\rangle = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{6} \\ -i/\sqrt{6} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle g|d|\psi_{lh-}\rangle = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} \\ -i/\sqrt{6} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.17)$$

hh 励起子と lh 励起子の双極子モーメントを比較すると、大きさは lh 励起子の方が $1/\sqrt{3}$ だけ小さい。これは lh 励起子の波動関数の中で、 xy 面内成分のみが光学励起に寄与し、 z 軸成分は励起されないためである。

5.4.3 歪みによる価電子帯の混合

【歪みハミルトニアン】

これまでは hh バンドと lh バンドを分離して扱っていたが、歪みが生じている場合にはこれらのバンド間で混合が起きる。価電子帯の正孔に対する歪みハミルトニアンは次のように書かれる [82]。

$$\mathcal{H}_{\text{hole}} = \begin{pmatrix} F & H & I & 0 \\ H^* & G & 0 & I \\ I^* & 0 & G & -H \\ 0 & I^* & -H^* & F \end{pmatrix}. \quad (5.18)$$

ここで $\mathcal{H}_{\text{hole}}$ の成分は $(\text{hh}^+, \text{lh}^+, \text{lh}^-, \text{hh}^-)$ の順に基底を取っている。 hh^\pm のエネルギーを F 、 lh^\pm のエネルギーを G とする ($F, G \in \mathbb{R}$)。歪みによるバンド間の混合は混合エネルギー H と I によって表される。4つの正孔に対して全角運動量の Z 成分を考えると、 $(\text{hh}^+, \text{lh}^+, \text{lh}^-, \text{hh}^-)$ は $(3/2, 1/2, -1/2, -3/2)$ に対応している。歪み H は「 $J_z = 3/2$ と $J_z = 1/2$ の2状態」または「 $J_z = -3/2$ と $J_z = -1/2$ の2状態」の混合に寄与するので、 J_z を ± 1 だけ変化させる歪みである。歪み I は「 $J_z = 3/2$ と $J_z = -1/2$ の2状態」または「 $J_z = -3/2$ と $J_z = 1/2$ の2状態」の混合に寄与するので、全角運動量を ± 2 だけ変化させる歪みである。

歪みハミルトニアンの成分について説明する。歪みによって結晶内のベクトル \mathbf{a} が $\mathbf{a}' = (1 + \hat{\varepsilon})\mathbf{a}$ に変化するとき、 $\hat{\varepsilon}$ は歪みテンソルと呼ばれる。歪みハミルトニアンの成分は歪みテンソルを用いて次のように書かれる [82]。

$$F = -a_v \varepsilon - \frac{b}{2}(\varepsilon - 3\varepsilon_{zz}), \quad (5.19)$$

$$G = -a_v \varepsilon + \frac{b}{2}(\varepsilon - 3\varepsilon_{zz}), \quad (5.20)$$

$$H = d(\varepsilon_{zx} - i\varepsilon_{zy}), \quad (5.21)$$

$$I = \frac{\sqrt{3}b}{2}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) - id\varepsilon_{xy}. \quad (5.22)$$

ここで変形ポテンシャル a_v, b, d と、 $\varepsilon = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ を用いた。

【歪みによる固有状態の変化】

歪みが加わっている状態での価電子帯の固有エネルギーは式 (5.18) を対角化することで求めることができる。固有エネルギー E は固有方程式 $\{(E - F)(E - G) - |H|^2 - |I|^2\}^2 = 0$ の解であり、2重縮退した2つの固有エネルギー E_\pm が次のように求まる。

$$E_\pm = F + E_2 \left(1 \pm \sqrt{1 + S^2} \right). \quad (5.23)$$

ここで $E_2 = (-F + G)/2$ 、 $H' = H/E_2$ 、 $I' = I/E_2$ 、 $S^2 = |H'|^2 + |I'|^2$ とした。エネルギー分裂幅 $2E_2\sqrt{1 + S^2}$ は歪みを無視すると hh と lh の分裂幅 $(-F + G)$ になる。このことから、2重縮退した2状態はもとの hh バンドと lh バンドの状態に近い状態であることが分かる。

エネルギー E_+ に対する状態 $\psi_1^{(+)}, \psi_2^{(+)}$ は次のようになる。

$$\psi_1^{(+)} = \frac{1}{A_+} \begin{pmatrix} H' \\ 1 + \sqrt{1 + S^2} \\ 0 \\ I'^* \end{pmatrix}, \quad \psi_2^{(+)} = \frac{1}{A_+} \begin{pmatrix} I' \\ 0 \\ 1 + \sqrt{1 + S^2} \\ -H'^* \end{pmatrix}. \quad (5.24)$$

エネルギー E_- に対する状態 $\psi_1^{(-)}, \psi_2^{(-)}$ は次のようになる。

$$\psi_1^{(-)} = \frac{1}{A_-} \begin{pmatrix} H' \\ 1 - \sqrt{1 + S^2} \\ 0 \\ I'^* \end{pmatrix}, \quad \psi_2^{(-)} = \frac{1}{A_-} \begin{pmatrix} I' \\ 0 \\ 1 - \sqrt{1 + S^2} \\ -H'^* \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

ただし規格化定数 A_{\pm} は

$$A_{\pm} = \sqrt{2(1 + S^2 \pm \sqrt{1 + S^2})}, \quad (5.26)$$

と定義した。これら4状態 $\psi_1^{(+)}, \psi_2^{(+)}, \psi_1^{(-)}, \psi_2^{(-)}$ は互いに直交した状態である。

【歪みが小さい極限での固有状態】

上記の4状態がどのような励起子状態であるのかを議論するために、lhが高エネルギー側に位置し ($0 < E_2$)、歪みが十分に小さい ($H', I' \ll 1$) 場合について近似解を求める。歪みパラメータ H', I' の1次まで展開する。

エネルギー E_+ に対する状態は次のようになる。

$$\psi_1^{(+)} \simeq \begin{pmatrix} H'/2 \\ 1 \\ 0 \\ I'^*/2 \end{pmatrix}, \quad \psi_2^{(+)} \simeq \begin{pmatrix} I'/2 \\ 0 \\ 1 \\ -H'^*/2 \end{pmatrix}. \quad (5.27)$$

これらの状態はlh的な状態であり、lh状態に歪みによってhh状態が部分的に混合している。歪みがない場合は $\psi_1^{(+)} = \psi_{\text{lh}+}$ 、 $\psi_2^{(+)} = \psi_{\text{lh}-}$ となる。

エネルギー E_- に対する状態は次のようになる。

$$\psi_1^{(-)} \simeq \begin{pmatrix} H'/\sqrt{S^2} \\ -\sqrt{S^2}/2 \\ 0 \\ I'^*/\sqrt{S^2} \end{pmatrix}, \quad \psi_2^{(-)} \simeq \begin{pmatrix} I'/\sqrt{S^2} \\ 0 \\ -\sqrt{S^2}/2 \\ -H'^*/\sqrt{S^2} \end{pmatrix}. \quad (5.28)$$

これらの状態はhh的な状態であり、hh状態に歪みによってlh状態が部分的に混合した状態である。歪みがない極限の状態は歪みをゼロにする操作によって異なる。例えば、 I' を実数として $|H'| = 0$ のもとで $I' \rightarrow +0$ の操作を行うと、 $\psi_1^{(-)} = \psi_{\text{hh}-}$ 、 $\psi_2^{(-)} = \psi_{\text{hh}+}$ となる。 H' を実数として $|I'| = 0$ のもとで $H' \rightarrow +0$ の操作を行うと、 $\psi_1^{(-)} = \psi_{\text{hh}+}$ 、 $\psi_2^{(-)} = -\psi_{\text{hh}-}$ となる。

【歪み成分と対称性の関係】

以前、歪みハミルトニアンによる価電子帯の混合は、歪みテンソルによって決定されることを説明した。ここでは結晶の対称性をもとに歪みテンソルの考察を行う。試料として用いた量子ドットは (311) 面に成長しているので、結晶成長面である (311) 面の対称性に従った歪みが加わっている。閃亜鉛鉱構造の物質の格子点は図 5.15(a) のようになっている。[01 $\bar{1}$] 方向、 $[\bar{2}33]$ 方向、[311] 方向をそれぞれ X 軸、Y 軸、Z 軸として、Z 軸方向から格子点を見ると図 5.15(b) のようになっている。この図から (311) 面での対称性は「(01 $\bar{1}$) 面 (YZ 面) でのミラー対称」のみであることが分かる。

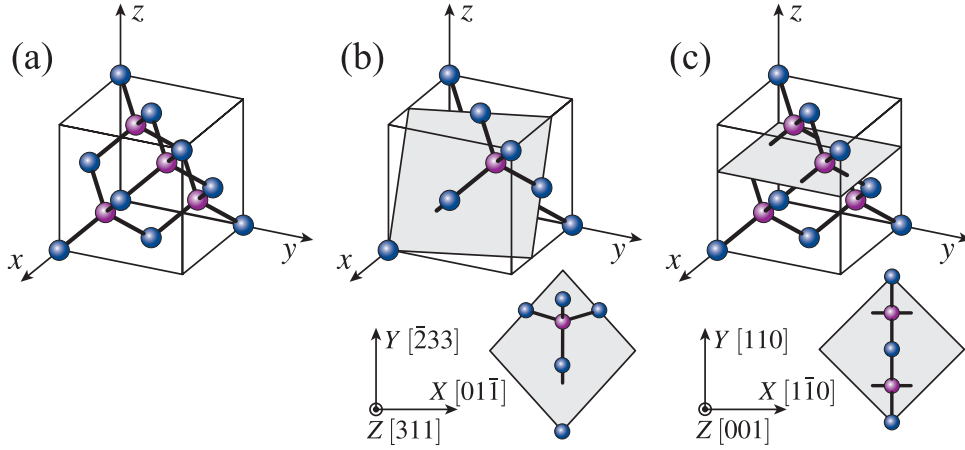


図 5.15: (a) 閃亜鉛鉱構造。(b)(311) 面と平行な面での格子点。(c)(001) 面と平行な面での格子点。

成長面での歪みを議論するために、歪みテンソルを X, Y, Z 軸に対して扱う。

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{ZX} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{ZX} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix}. \quad (5.29)$$

この歪みテンソルに、「YZ 面でのミラー対称」を課すと

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ 0 & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix}, \quad (5.30)$$

となる。よってハミルトニアンは次のようになる。

$$F = (-a_v)(\varepsilon_{XX} + \varepsilon_{YY} + \varepsilon_{ZZ}) - \frac{b}{2}(\varepsilon_{XX} + \varepsilon_{YY} - 2\varepsilon_{ZZ}), \quad (5.31)$$

$$G = (-a_v)(\varepsilon_{XX} + \varepsilon_{YY} + \varepsilon_{ZZ}) + \frac{b}{2}(\varepsilon_{XX} + \varepsilon_{YY} - 2\varepsilon_{ZZ}), \quad (5.32)$$

$$H = -id\varepsilon_{YZ}, \quad (5.33)$$

$$I = \frac{\sqrt{3}b}{2}(\varepsilon_{XX} - \varepsilon_{YY}). \quad (5.34)$$

ただし、変形ポテンシャルの値は X, Y, Z 軸に対して定義している。歪みハミルトニアン
の非対角成分を見ると $H^* = -H$ 、 $I = I^*$ である。このことから、(311) 面に成長させた量子
ドットに加わる歪みについて歪み H は純虚数であり、歪み I は実数であることが分かる。

比較のために、(001) 面に成長させた場合について考える。 $[1\bar{1}0]$ 方向、 $[110]$ 方向、 $[001]$
方向をそれぞれ X 軸、 Y 軸、 Z 軸として、 Z 軸方向から格子点を見ると図 5.15(c) のよう
になっている。この図から (001) 面での対称性は「 $(1\bar{1}0)$ 面 (YZ 面) でのミラー対称」と
「 (110) 面 (ZX 面) でのミラー対称」の 2 つであることが分かる。歪みテンソルにこれら
の対称性を課すと

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix}, \quad (5.35)$$

となる。変形ポテンシャルの値を X, Y, Z 軸に対して定義して、歪みハミルトニアンの成分
を計算すると $H = 0$ 、 $I = \sqrt{3}b(\varepsilon_{XX} - \varepsilon_{YY})/2$ が得られる。この結果から (001) 面に成長さ
せた場合、歪み H はゼロであり、hh と lh の混合は実数の歪み I によって生じることが分
かる。

5.4.4 歪みによる励起子状態の混合

励起子は電子と正孔の束縛状態であるので、歪みによって生じた価電子帯の混合は励起子
状態にも同じ影響を与える。伝導帯は 1 つのバンドしかないため、価電子帯のような歪みに
よる混合は生じない。試料として用いた量子ドットのように、 Z 軸方向に強い量子閉じ込め
を受けている励起子について歪みの影響を考える。励起子の歪みハミルトニアンは価電子帯
の混合をもとにして次のようになる。

$$\mathcal{H}_{\text{exciton}} = \begin{pmatrix} 0 & H & I & 0 \\ H^* & \hbar\Delta_{\text{hl}} & 0 & I \\ I^* & 0 & \hbar\Delta_{\text{hl}} & -H \\ 0 & I^* & -H^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.36)$$

ここで $\mathcal{H}_{\text{exciton}}$ の成分は (hh⁺励起子, lh⁺励起子, lh⁻励起子, hh⁻励起子) の順に基底を取っ
ている。hh 励起子のエネルギーを基準として、 $\hbar\Delta_{\text{hl}}$ は hh 励起子と lh 励起子のエネルギー
差を表している。 Z 軸方向の強い量子閉じ込めを考えているので、lh 励起子は hh 励起子よ
りも高エネルギー側に位置している ($0 < \hbar\Delta_{\text{hl}}$)。エネルギー差 $\hbar\Delta_{\text{hl}}$ には、量子閉じ込め
によるシフトに加えて歪みによるシフトも含まれている。しかし、量子ドットの共鳴エネル
ギーは量子ドットのサイズによって非常に大きく変化することから、 $\hbar\Delta_{\text{hl}}$ は量子閉じ込め
効果によって支配されていると考えられる。非対角成分は歪みによる価電子帯の混合のエン
ルギーを表している。(311) 面での対称性を考慮すると、 $H^* = -H$ 、 $I = I^*$ であることを
以前に示した。

励起子の波動関数を電子の波動関数と正孔の波動関数の直積で考える。電子は s 型の波動
関数であるため等方的な軌道関数である。そのため、偏光を決定するのは p 型の波動関数
を持つ正孔である。等方的な電子の波動関数は最終的に規格化定数に含むことができるので、
省略して議論を行う。(311) 面での対称性 $H^* = -H$ 、 $I = I^*$ を考慮すると、価電子帯の混
合での議論と同様に固有状態を求めることができる。

エネルギー $E_+ = \hbar\Delta_{hl}(1 + \sqrt{1 + S^2})/2$ に対する状態 $|\psi_{1_1}\rangle, |\psi_{1_2}\rangle$ は次のようになる。

$$|\psi_{1_1}\rangle = \frac{1}{A_+} \begin{pmatrix} H' \\ 1 + \sqrt{1 + S^2} \\ 0 \\ I' \end{pmatrix}, \quad |\psi_{1_2}\rangle = \frac{1}{A_+} \begin{pmatrix} I' \\ 0 \\ 1 + \sqrt{1 + S^2} \\ H' \end{pmatrix}. \quad (5.37)$$

エネルギー $E_- = \hbar\Delta_{hl}(1 - \sqrt{1 + S^2})/2$ に対する状態 $|\psi_{h_1}\rangle, |\psi_{h_2}\rangle$ は次のようになる。

$$|\psi_{h_1}\rangle = \frac{1}{A_-} \begin{pmatrix} H' \\ 1 - \sqrt{1 + S^2} \\ 0 \\ I' \end{pmatrix}, \quad |\psi_{h_2}\rangle = \frac{1}{A_-} \begin{pmatrix} I' \\ 0 \\ 1 - \sqrt{1 + S^2} \\ H' \end{pmatrix}. \quad (5.38)$$

ただし、 $S^2 = |H'|^2 + I'^2$ 、 $H' = 2H/\hbar\Delta_{hl}$ 、 $I' = 2I/\hbar\Delta_{hl}$ である。規格化定数 A_{\pm} は価電子帯の混合での定義と同じく、 $A_{\pm} = \sqrt{2(1 + S^2 \pm \sqrt{1 + S^2})}$ とした。歪みが小さい極限を考えると、高エネルギー側の状態 $|\psi_{1_1}\rangle, |\psi_{1_2}\rangle$ は lh 的な励起子状態であり、低エネルギー側の状態 $|\psi_{h_1}\rangle, |\psi_{h_2}\rangle$ は hh 的な励起子状態であることが分かる。

上記の考察から Z 方向に強い量子閉じ込めを受けている場合について、lh 的な励起子状態と hh 的な励起子状態の波動関数が得られた。これら 4 つの状態のうち、量子ドット中で生成される励起子は最低エネルギーの hh 的な励起子状態である。lh 的な励起子は強い量子閉じ込めによって高エネルギー側に位置しているので、高エネルギー側で非常に弱く励起される。またはシフトした準位がバリア層のエネルギー準位にまで到達すると、量子ドット内に束縛状態を作れなくなってしまう。そのため、量子ドット中に生成される励起子として以下では hh 的な励起子状態について扱う。

5.4.5 異方的交換相互作用による縮退した励起子間の混合

【X 励起子と Y 励起子のエネルギー分裂】

歪みによる価電子帯の混合と量子閉じ込め効果を考慮することによって、2重に縮退した hh 的な励起子状態が得られた。次に、この縮退を解く相互作用について議論を行う。量子ドット中の励起子は、電子と正孔の波動関数が量子ドット内に広がった状態として存在している。量子ドットの形状が XY 面で異方的になっている場合、電子と正孔の波動関数の形状も異方的になる。これにより、電子と正孔間のクーロン相互作用の影響が方向によって異なる結果となり、異方的交換相互作用（または長距離交換相互作用と呼ばれる）が生じる。以下に示すように、2重に縮退していた励起子状態はこの異方的交換相互作用によって分裂し、励起偏光に依存した 2 つの励起子状態を形成する。

【純粋な励起子状態の場合】

まず歪みがなく励起子状態が混合していない場合について考える。hh 励起子に対する異方的交換相互作用 $\hbar\Delta_h$ を実数とする。（ hh^+ 励起子, hh^- 励起子）の順に基底を取ると、hh 励起子のハミルトニアン \mathcal{H}_h は

$$\mathcal{H}_h = \begin{pmatrix} E_h & \hbar\Delta_h \\ \hbar\Delta_h & E_h \end{pmatrix}, \quad (5.39)$$

と行列表示できる。ここで、 E_h は hh 励起子のエネルギーである。固有値は $E_h \pm \hbar\Delta_h$ であり、対応する固有状態は次のようになる。

$$\text{固有値 } E_h - \hbar\Delta_h \text{ の固有状態 } |\psi_{hh}^X\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}}(|\psi_{hh+}\rangle - |\psi_{hh-}\rangle), \quad (5.40)$$

$$\text{固有値 } E_h + \hbar\Delta_h \text{ の固有状態 } |\psi_{hh}^Y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\psi_{hh+}\rangle + |\psi_{hh-}\rangle). \quad (5.41)$$

波動関数の位相因子は励起偏光と対応するように決定した。つまり、 $|\psi_{hh}^X\rangle$ の状態は X 偏光で励起され、 $|\psi_{hh}^Y\rangle$ の状態は Y 偏光で励起される状態である。lh 励起子に対しても同様に定義すると次のようになる。

$$\text{固有値 } E_l - \hbar\Delta_l \text{ の固有状態 } |\psi_{lh}^X\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}}(|\psi_{lh+}\rangle - |\psi_{lh-}\rangle), \quad (5.42)$$

$$\text{固有値 } E_l + \hbar\Delta_l \text{ の固有状態 } |\psi_{lh}^Y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\psi_{lh+}\rangle + |\psi_{lh-}\rangle). \quad (5.43)$$

hh 励起子の場合と同様に、これらの状態もそれぞれ X 偏光と Y 偏光によって励起されるように波動関数の位相を定義した。

【歪みによって混合した励起子状態の場合】

次に、歪みによって混合した励起子状態の場合について考える。励起子のエネルギーは以前に計算したように、 $E_- = \hbar\Delta_{hl}(1 - \sqrt{1 + S^2})/2$ である。2つの励起子状態間の異方的交換相互作用を $\hbar\Delta$ とすると hh 的な励起子のハミルトニアン $\mathcal{H}_{h\text{-like}}$ は

$$\mathcal{H}_{h\text{-like}} = \begin{pmatrix} E_- & \hbar\Delta \\ \hbar\Delta & E_- \end{pmatrix}, \quad (5.44)$$

と表せる。ここで、行列の基底は $(|\psi_{h_2}\rangle, |\psi_{h_1}\rangle)$ のように取っている。行列を対角化することによって、次のように固有値と固有状態が得られる。

$$\text{固有値 } E_- - \hbar\Delta \text{ の固有状態 } |\psi_X\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}}(|\psi_{h_2}\rangle - |\psi_{h_1}\rangle), \quad (5.45)$$

$$\text{固有値 } E_- + \hbar\Delta \text{ の固有状態 } |\psi_Y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\psi_{h_2}\rangle + |\psi_{h_1}\rangle). \quad (5.46)$$

これらの状態を「(hh⁺励起子, lh⁺励起子, lh⁻励起子, hh⁻励起子)の成分」で書き、さらに「純粋な励起子の X 偏光の状態と Y 偏光の状態」で書くと次のようになる。

$$|\psi_X\rangle = \frac{-1}{\sqrt{2}} \frac{1}{A_-} \begin{pmatrix} I' - H' \\ -\left(1 - \sqrt{1 + S^2}\right) \\ 1 - \sqrt{1 + S^2} \\ -(I' - H') \end{pmatrix} = \frac{1}{A_-} \left\{ (I' - H') |\psi_{hh}^X\rangle + \left(\sqrt{1 + S^2} - 1\right) |\psi_{lh}^X\rangle \right\}, \quad (5.47)$$

$$|\psi_Y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{1}{A_-} \begin{pmatrix} I' + H' \\ 1 - \sqrt{1 + S^2} \\ 1 - \sqrt{1 + S^2} \\ I' + H' \end{pmatrix} = \frac{1}{A_-} \left\{ (I' + H') |\psi_{hh}^Y\rangle - \left(\sqrt{1 + S^2} - 1\right) |\psi_{lh}^Y\rangle \right\}. \quad (5.48)$$

ここで、歪みのパラメータは以前定義したように $S^2 = |H'|^2 + I'^2$ 、 $H' = 2H/\hbar\Delta_{hl}$ 、 $I' = 2I/\hbar\Delta_{hl}$ である。 $|\psi_X\rangle$ の状態は、 $|\psi_{hh}^X\rangle$ と $|\psi_{lh}^X\rangle$ で形成されていることから、X 偏光で励起される状態であることが分かる。同様に考えて、 $|\psi_Y\rangle$ の状態は Y 偏光で励起される状態であることが分かる。これらの 2 状態が最終的に観測される X 励起子と Y 励起子の状態である。2 状態間のエネルギー分裂は微細構造分裂と呼ばれ、 $\hbar\Delta_{XY}$ と表していた。上記の計算では、 $\hbar\Delta_{XY}$ は $2\hbar\Delta$ に対応している。

5.4.6 光学遷移の偏光選択則

【X 励起子と Y 励起子の双極子モーメント】

X 励起子と Y 励起子の波動関数が記述できたので、次にそれぞれの励起子の双極子モーメントについて考える。以前計算した hh 励起子と lh 励起子の双極子モーメントを用いて、X 励起子と Y 励起子の双極子モーメントを求めることができる。基底状態を $|g\rangle$ とし、双極子モーメントの演算子を d とする。演算子 d の規格化定数は以前と同じく $|\langle g|d|\psi_{hh+}\rangle| = 1$ となるように決定した。Z 軸方向から光を入射したとき、基底状態とそれぞれの励起子状態間の遷移双極子モーメントは (X, Y, Z) 成分として次のようになる。

$$\mu_{gX} = \langle g|d|\psi_X\rangle = \frac{1}{A_-} \left\{ I' - H' + \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{1+S^2} - 1) \right\} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.49)$$

$$\mu_{gY} = \langle g|d|\psi_Y\rangle = \frac{1}{A_-} \left\{ I' + H' - \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{1+S^2} - 1) \right\} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.50)$$

それぞれ X 成分のみと Y 成分のみになっていることから、X 励起子は X 偏光で励起され Y 励起子は Y 偏光で励起されることが分かる。これは、実験結果が示すように X 偏光と Y 偏光によって特徴付けられる状態を正確に表している。

【励起光の偏光】

励起光の偏光について議論を行う。光の角運動量は ± 1 であるので、それに対応して励起される励起子状態が異なる。例えば、 hh^+ 励起子は全角運動量 $J_Z = 1$ の状態であり、 hh^- 励起子は $J_Z = -1$ の状態である。光学励起によってこれらの励起子を生成する場合、これらの状態に対応した角運動量を光によって与えなければならない。つまり、 hh^+ 励起子と lh^+ 励起子は角運動量 $+1$ の円偏光で励起され、 hh^- 励起子と lh^- 励起子は角運動量 -1 の円偏光で励起される。

角運動量 $+1$ の円偏光を右円偏光 E^+ 、角運動量 -1 の円偏光を左円偏光 E^- と定義する。光学遷移は双極子モーメントと電場の内積 $d \cdot E$ で記述される。基底状態 $|g\rangle$ から hh^+ 励起子 $|\psi_{hh+}\rangle$ への遷移行列要素は $\langle \psi_{hh+}|d \cdot E^+|g\rangle$ である。 $|\psi_{hh+}\rangle$ は右円偏光で励起され、左円偏光で励起されないので $\langle \psi_{hh+}|d \cdot E^+|g\rangle = 1$ 、 $\langle \psi_{hh+}|d \cdot E^-|g\rangle = 0$ となるように励起光の成分を定める。右円偏光と左円偏光の (x, y, z) 成分は、次のように表される。

$$E^+ = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad E^- = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.51)$$

次に直線偏光について考える。 x 偏光を E^x 、 y 偏光を E^y 、 x 偏光から角度 θ 傾けた直線偏光を $E(\theta)$ とする。円偏光の線形結合によって、直線偏光は次のように記述できる。

$$E^x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, E^y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, E(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.52)$$

【励起偏光と励起される励起子状態の関係】

X 励起子と Y 励起子がそれぞれの直線偏光で励起されることから分かるように、励起される励起子状態は励起光の偏光によって選択される。光学遷移を起こす光と物質の相互作用は双極子モーメントと励起電場の内積で表される。例えば、基底状態と hh^+ 励起子間の光学遷移は $\mu_{hh^+g} \cdot E$ と $\mu_{g hh^+} \cdot E^*$ で表される。ここで、 $\mu_{ij} \cdot E = \langle i | d \cdot E | j \rangle$ は状態 j から状態 i への遷移 ($|j\rangle \rightarrow |i\rangle$) の大きさを表し、 $\mu_{ij} \cdot E^* = \langle i | d \cdot E^* | j \rangle$ は状態 i から状態 j への遷移 ($\langle i | \rightarrow \langle j |$) の大きさを表している。双極子モーメントの複素共役は $\mu_{ij}^* = \mu_{ji}$ である。以下では、偏光選択則を励起子状態の双極子モーメントと励起偏光の (x, y, z) 成分を用いて説明する。双極子モーメント μ_{gX} と μ_{gY} をそのまま用いるために、 $\langle g | \rightarrow \langle \psi^X |$ または $\langle g | \rightarrow \langle \psi^Y |$ の遷移について計算を行う。

【直線偏光励起の場合】

角度 θ の直線偏光励起における光と物質の相互作用は次のようになる。 $E(\theta) = E^*(\theta)$ であるが、複素共役を明記して書くことにする。

$$\mu_{gX} \cdot E^*(\theta) = \langle g | d \cdot E^*(\theta) | \psi^X \rangle = \frac{1}{A_-} \left\{ I' - H' + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\} \cos \theta, \quad (5.53)$$

$$\mu_{gY} \cdot E^*(\theta) = \langle g | d \cdot E^*(\theta) | \psi^Y \rangle = \frac{1}{A_-} \left\{ I' + H' - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\} \sin \theta. \quad (5.54)$$

直線偏光の励起光を用いることで X 励起子と Y 励起子の励起量を $\cos \theta : \sin \theta$ の比に制御した条件を実現することができる。 X 偏光 (0° 偏光) の場合は $\theta = 0$ なので、 X 励起子のみが励起される。 Y 偏光 (90° 偏光) の場合は $\theta = \pi/2$ なので、 Y 励起子のみが励起される。

D 偏光 (45° 偏光) の場合は、 $\theta = \pi/4$ なので次のようになる。この場合は、 X 励起子と Y 励起子が $1:1$ の比で励起される。

$$\mu_{gX} \cdot E^*(\pi/4) = \frac{1}{A_-} \left\{ I' - H' + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\} \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (5.55)$$

$$\mu_{gY} \cdot E^*(\pi/4) = \frac{1}{A_-} \left\{ I' + H' - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\} \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (5.56)$$

A 偏光 (-45° 偏光) の場合は、 $\theta = -\pi/4$ なので次のようになる。この場合は、 X 励起子と Y 励起子が $1:-1$ の比で励起される。

$$\mu_{gX} \cdot E^*(-\pi/4) = \frac{1}{A_-} \left\{ I' - H' + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\} \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (5.57)$$

$$\mu_{gY} \cdot E^*(-\pi/4) = \frac{1}{A_-} \left\{ I' + H' - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right). \quad (5.58)$$

【右円偏光励起の場合】

右円偏光で励起する場合は次のようになる。

$$\mu_{gX} \cdot E^{+*} = \langle g | d \cdot E^{+*} | \psi^X \rangle = \frac{1}{A_-} \left\{ I' - H' + \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{1+S^2} - 1) \right\} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right), \quad (5.59)$$

$$\mu_{gY} \cdot E^{+*} = \langle g | d \cdot E^{+*} | \psi^Y \rangle = \frac{1}{A_-} \left\{ I' + H' - \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{1+S^2} - 1) \right\} \left(\frac{i}{\sqrt{2}} \right). \quad (5.60)$$

X 励起子と Y 励起子が $-1 : i$ の比で励起されていることから、円偏光を用いると位相が $\pi/2$ だけ異なる励起が可能であることが分かる。

5.4.7 励起偏光と四光波混合信号の関係

【 X 励起子と Y 励起子間の量子ビート】

X 励起子と Y 励起子が存在する場合について、2パルス励起四光波混合信号の理論式を導出する。 X 励起子 (Y 励起子) のエネルギーを $\hbar\omega_X$ ($\hbar\omega_Y$) と置き、それぞれの位相緩和時間を T_{2X} (T_{2Y}) と置く。第1と第2の励起パルスの入射方向を k_1 , k_2 とし、励起パルスの電場を E_{k_1} と E_{k_2} とする。このとき、 $2k_2 - k_1$ 方向に回折される四光波混合信号は $E_{k_1}^* E_{k_2} E_{k_2}$ に比例する。 X 励起子 (Y 励起子) の3次の分極 $P_X(t)$ ($P_Y(t)$) を計算すると次のようになる。

$$P_X(t) = \left(\{ \mu_{gX} \cdot E_{k_1}^* \} \{ \mu_{gX} \cdot E_{k_2}^* \}^* e^{i\omega_X \tau} e^{-\tau/T_{2X}} + \{ \mu_{gY} \cdot E_{k_1}^* \} \{ \mu_{gY} \cdot E_{k_2}^* \}^* e^{i\omega_Y \tau} e^{-\tau/T_{2Y}} \right) \\ \times \{ \mu_{gX} \cdot E_{k_2}^* \}^* \mu_{gX} e^{-i\omega_X(t-t_1-\tau)} e^{-(t-t_1-\tau)/T_{2X}}, \quad (5.61)$$

$$P_Y(t) = \left(\{ \mu_{gX} \cdot E_{k_1}^* \} \{ \mu_{gX} \cdot E_{k_2}^* \}^* e^{i\omega_X \tau} e^{-\tau/T_{2X}} + \{ \mu_{gY} \cdot E_{k_1}^* \} \{ \mu_{gY} \cdot E_{k_2}^* \}^* e^{i\omega_Y \tau} e^{-\tau/T_{2Y}} \right) \\ \times \{ \mu_{gY} \cdot E_{k_2}^* \}^* \mu_{gY} e^{-i\omega_Y(t-t_1-\tau)} e^{-(t-t_1-\tau)/T_{2Y}}. \quad (5.62)$$

ここで第1と第2の励起パルスの入射時刻をそれぞれ t_1 と t_2 とし、遅延時間 τ は $\tau = t_2 - t_1$ とした。励起電場 E_{k_1} , E_{k_2} の X 成分と Y 成分を得るために、

$$E^X = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad E^Y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.63)$$

と定義した単位ベクトルを用いる。 E^X と E^Y を用いて式を整理すると、次のようになる。

$$P_X(t) = \left(|\mu_{gX}|^2 \{ E^X \cdot E_{k_1}^* \} \{ E^X \cdot E_{k_2}^* \}^* \right. \\ \left. + |\mu_{gY}|^2 \{ E^Y \cdot E_{k_1}^* \} \{ E^Y \cdot E_{k_2}^* \}^* e^{i(\omega_Y - \omega_X)\tau} e^{-(1/T_{2Y} - 1/T_{2X})\tau} \right) \\ \times |\mu_{gX}|^2 \{ E^X \cdot E_{k_2}^* \}^* e^{-i\omega_X(t-t_1-2\tau)} e^{-(t-t_1)/T_{2X}}, \quad (5.64)$$

$$P_Y(t) = \left(|\mu_{gX}|^2 \{ E^X \cdot E_{k_1}^* \} \{ E^X \cdot E_{k_2}^* \}^* e^{i(\omega_X - \omega_Y)\tau} e^{-(1/T_{2X} - 1/T_{2Y})\tau} \right. \\ \left. + |\mu_{gY}|^2 \{ E^Y \cdot E_{k_1}^* \} \{ E^Y \cdot E_{k_2}^* \}^* \right) \\ \times |\mu_{gY}|^2 \{ E^Y \cdot E_{k_2}^* \}^* e^{-i\omega_Y(t-t_1-2\tau)} e^{-(t-t_1)/T_{2Y}}. \quad (5.65)$$

次に不均一広がりの影響を議論する。 P_X の場合は X 励起子の共鳴エネルギー $\hbar\omega_X$ の不均一広がりに加えて、 X 励起子と Y 励起子間のエネルギー差 $\hbar\omega_{YX} = \hbar\omega_Y - \hbar\omega_X$ の不均一広がりも考慮しなければならない。

$$\begin{aligned}
P_X^{(\text{inhomo})}(t) &= \sum_{\omega_X} e^{-i\omega_X(t-t_1-2\tau)} \left(|\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\omega_{YX}} e^{i\omega_{YX}\tau} |\mu_{gY}|^2 \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \{E^Y \cdot E_{k_2}^*\}^* e^{-(1/T_{2Y}-1/T_{2X})\tau} \right) \\
&\quad \times |\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* e^{-(t-t_1)/T_{2X}}. \tag{5.66}
\end{aligned}$$

ω_X と $(\omega_Y - \omega_X)$ の分布関数をそれぞれ $g_X(\omega)$ と $g_{XY}(\omega)$ とし、不均一広がりとしてガウス関数を仮定する。

$$g_X(\omega) = (A_X/\sqrt{\pi}\sigma_X) e^{-(\omega-\bar{\omega}_X)^2/\sigma_X^2}, \tag{5.67}$$

$$g_{XY}(\omega) = (A_{XY}/\sqrt{\pi}\sigma_{XY}) e^{-(\omega-\Delta_{XY})^2/\sigma_{XY}^2}. \tag{5.68}$$

ここで、 $\bar{\omega}_X$ は ω_X の中心周波数、 σ_X は ω_X の不均一広がり、 A_X は分布の積分強度を表している。 $g_{XY}(\omega)$ 中の文字も同様に定義した。これらの分布関数を用いると次のように計算される。

$$\begin{aligned}
P_X^{(\text{inhomo})}(t) &= \int d\omega g_X(\omega) e^{-i\omega(t-t_1-2\tau)} \left(|\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* \right. \\
&\quad \left. + \int d\omega' g_{XY}(\omega') e^{i\omega'\tau} |\mu_{gY}|^2 \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \{E^Y \cdot E_{k_2}^*\}^* e^{-(1/T_{2Y}-1/T_{2X})\tau} \right) \\
&\quad \times |\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* e^{-(t-t_1)/T_{2X}} \\
&= A_X e^{-(\sigma_X^2/4)(t-t_1-2\tau)^2} e^{-i\bar{\omega}_X(t-t_1-2\tau)} \left(|\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* \right. \\
&\quad \left. + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{i\Delta_{XY}\tau} |\mu_{gY}|^2 \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \{E^Y \cdot E_{k_2}^*\}^* e^{-(1/T_{2Y}-1/T_{2X})\tau} \right) \\
&\quad \times |\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* e^{-(t-t_1)/T_{2X}}. \tag{5.69}
\end{aligned}$$

四光波混合信号のスペクトル測定の結果、スペクトルは励起パルスのスペクトルの3乗と完全に一致した。これは σ_X は励起パルスのスペクトル幅と一致することを意味している。つまり時間領域で見ると四光波混合信号はパルス応答であり、時刻 $t = t_1 + 2\tau$ にフォトンエコー信号が発生する。そのため、 $e^{-(\sigma_X^2/4)(t-t_1-2\tau)^2} \rightarrow \delta(t-t_1-2\tau)$ のようにデルタ関数で扱ってよい。信号強度は次のようになる。

$$\begin{aligned}
I_X(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt |P_X^{(\text{inhomo})}(t)|^2 \\
&= \frac{\sqrt{2\pi} A_X^2}{\sigma_X} |\mu_{gX}|^4 |E^X \cdot E_{k_2}^*|^2 \left| |\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* \right. \\
&\quad \left. + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{i\Delta_{XY}\tau} |\mu_{gY}|^2 \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \{E^Y \cdot E_{k_2}^*\}^* \right|^2 e^{-4\tau/T_{2X}}. \tag{5.70}
\end{aligned}$$

ここで、 $e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{-(1/T_{2Y}-1/T_{2X})\tau} \simeq e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}$ と近似した。これは量子ビートの減衰因子 $e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}$ が位相緩和と時間の違いによる変化 $e^{-(1/T_{2Y}-1/T_{2X})\tau}$ よりも十分に速いとい

う測定結果を反映したものである。Y 励起子からの信号も同様に考えると次のようになる。

$$\begin{aligned}
I_Y(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt |P_Y^{(\text{inhomo})}(t)|^2 \\
&= \frac{\sqrt{2\pi} A_Y^2}{\sigma_Y} |\mu_{gY}|^4 |E^Y \cdot E_{k_2}^*|^2 \left| |\mu_{gY}|^2 \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \{E^Y \cdot E_{k_2}^*\}^* \right. \\
&\quad \left. + A_{YX} e^{-(\sigma_{YX}^2/4)\tau^2} e^{i\Delta_{YX}\tau} |\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* \right|^2 e^{-4\tau/T_{2Y}}. \quad (5.71)
\end{aligned}$$

以上の式を合わせることで、X 励起子と Y 励起子両方からの信号強度を求めることができる。X 偏光と Y 偏光で同じ量子ドット集団を励起しているので、 $A_X = A_Y$ 、 $\sigma_X = \sigma_Y$ 、 $A_{XY} = A_{YX}$ 、 $\sigma_{XY} = \sigma_{YX}$ 、 $\Delta_{XY} = -\Delta_{YX}$ である。X 偏光の信号と Y 偏光の信号を合わせた信号強度 $I_{\text{signal}}(\tau)$ は次のようになる。

$$\begin{aligned}
I_{\text{signal}}(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \left(|P_X^{(\text{inhomo})}(t)|^2 + |P_Y^{(\text{inhomo})}(t)|^2 \right) = I_X(\tau) + I_Y(\tau) \\
&\propto |\mu_{gX}|^4 |E^X \cdot E_{k_2}^*|^2 \left| |\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* \right. \\
&\quad \left. + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{i\Delta_{XY}\tau} |\mu_{gY}|^2 \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \{E^Y \cdot E_{k_2}^*\}^* \right|^2 e^{-4\tau/T_{2X}} \\
&\quad + |\mu_{gY}|^4 |E^Y \cdot E_{k_2}^*|^2 \left| |\mu_{gY}|^2 \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \{E^Y \cdot E_{k_2}^*\}^* \right. \\
&\quad \left. + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{-i\Delta_{XY}\tau} |\mu_{gX}|^2 \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \{E^X \cdot E_{k_2}^*\}^* \right|^2 e^{-4\tau/T_{2Y}}. \quad (5.72)
\end{aligned}$$

X 励起子と Y 励起子間の量子ビートは励起子間のエネルギー差によって生じる振動因子 $e^{\pm i\Delta_{XY}\tau}$ で表されることが分かる。エネルギー分裂の不均一広がりが原因で生じる減衰項 $e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}$ によって、量子ビートの振幅は時間とともに減少する。以前に議論したように双極子モーメントの絶対値の 2 乗は次のようになっている。計算では、結晶成長面での対称性から得られた「 I' は実数、 H' は純虚数」の条件を用いた。

$$|\mu_{gX}|^2 = \frac{1}{|A_-|^2} \left[\left\{ I' + \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{1+S^2} - 1) \right\}^2 + |H'|^2 \right], \quad (5.73)$$

$$|\mu_{gY}|^2 = \frac{1}{|A_-|^2} \left[\left\{ I' - \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{1+S^2} - 1) \right\}^2 + |H'|^2 \right]. \quad (5.74)$$

これらの値から X 偏光励起と Y 偏光励起での信号強度が決定される。歪みパラメータ H' と I' の値によって双極子モーメントの大きさが変化するため、実験結果のような光学的異方性が現れる。

【平行した直線偏光励起における四光波混合信号】

第 1 と第 2 励起パルスに平行した直線偏光を用いた場合について考察する。X 偏光方向を $\theta = 0$ として、角度 θ の直線偏光は次のように表せる。

$$E(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.75)$$

この励起電場を E_{k_1} と E_{k_2} の両方に用いることで、四光波混合信号は以下のように求まる。

$$I(\tau, \theta) \propto |\mu_{gX}|^8 \cos^2 \theta \left| 2 \left(\cos^2 \theta + f_X(\tau) \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \sin^2 \theta \right) \right|^2 e^{-(4/T_{2X})\tau} \\ + |\mu_{gY}|^8 \sin^2 \theta \left| 2 \left(f_Y(\tau) \frac{|\mu_{gX}|^2}{|\mu_{gY}|^2} \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \right) \right|^2 e^{-(4/T_{2Y})\tau}. \quad (5.76)$$

ここで $f_X(\tau) = A_{XY} e^{i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}$ 、 $f_Y(\tau) = A_{XY} e^{-i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}$ である。X 偏光では $\theta = 0$ なので

$$I(\tau, 0) \propto 4 |\mu_{gX}|^8 e^{-(4/T_{2X})\tau}, \quad (5.77)$$

となり、X 励起子のみの位相緩和過程になる。この式から X 偏光励起では X 励起子の位相緩和時間 T_{2X} が求められる。Y 偏光では $\theta = \pi/2$ なので

$$I(\tau, \pi/2) \propto 4 |\mu_{gY}|^8 e^{-(4/T_{2Y})\tau}, \quad (5.78)$$

となり、Y 励起子のみの位相緩和過程になる。この場合は、Y 励起子の位相緩和時間 T_{2Y} が求められる。これらの式に振動項 $f_X(\tau)$ 、 $f_Y(\tau)$ が現れないことから、X 偏光励起または Y 偏光励起では X 励起子と Y 励起子間の量子ビートが起きないことが理解できる。また、励起される励起子状態が異なるために、偏光に依存した位相緩和時間 T_{2X} と T_{2Y} が測定で得られることが説明できた。

第1と第2励起パルスがともに D 偏光の場合は、 $\theta = \pi/4$ なので次のようになる。

$$I(\tau, \pi/4) \propto \frac{1}{2} |\mu_{gX}|^8 \left| \left(1 + A_{XY} e^{i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \right) \right|^2 e^{-(4/T_{2X})\tau} \\ + \frac{1}{2} |\mu_{gY}|^8 \left| \left(A_{XY} e^{-i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} \frac{|\mu_{gX}|^2}{|\mu_{gY}|^2} + 1 \right) \right|^2 e^{-(4/T_{2Y})\tau}. \quad (5.79)$$

第1項と第2項ともに $e^{\pm i\Delta_{XY}\tau}$ による量子ビートを示すことが分かる。この量子ビートは微細構造分裂 $\hbar\Delta_{XY}$ の不均一広がりによって $e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}$ の減衰を示す。測定結果のように量子ビートの減衰が速い場合は、量子ビートの成分を近似的に

$$I(\tau, \pi/4) \propto \left| 1 + C_{XY} e^{i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} \right|^2, \quad (5.80)$$

と表すことができる。ここで C_{XY} は量子ビートの振幅を表している。

【直交した直線偏光励起における四光波混合信号】

2つの励起パルスに直交した直線偏光を用いた場合について考察する。D 偏光と直交する直線偏光を A 偏光と呼ぶことにする。第1励起パルス E_{k_1} を D 偏光、第2励起パルス E_{k_2} を A 偏光としたとき、励起電場は

$$E_{k_1}(\pi/4) = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad E_{k_2}(-\pi/4) = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.81)$$

と表せる。四光波混合信号の式に代入することで次の結果が得られる。

$$I_{DA}(\tau) \propto \frac{1}{2} |\mu_{gX}|^8 \left| \left(1 - A_{XY} e^{i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \right) \right|^2 e^{-(4/T_{2X})\tau} \\ + \frac{1}{2} |\mu_{gY}|^8 \left| \left(A_{XY} e^{-i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} \frac{|\mu_{gX}|^2}{|\mu_{gY}|^2} - 1 \right) \right|^2 e^{-(4/T_{2Y})\tau}. \quad (5.82)$$

先程と同様に、測定結果のように量子ビートの減衰が速い場合は、量子ビートの成分を近似的に

$$I_{DA}(\tau) \propto \left| 1 - C_{XY} e^{i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} \right|^2, \quad (5.83)$$

と表すことができる。この直交した励起条件と比較のために、平行した励起条件での結果を再度記述する。第1励起パルスと第2励起パルスがともに D 偏光の場合の信号強度 $I_{DD}(\tau)$ は、 $I(\tau, \pi/4)$ としてすでに計算されているので、

$$I_{DD}(\tau) \propto \left| 1 + C_{XY} e^{i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} \right|^2, \quad (5.84)$$

である。これらと比較すると、平行した直線偏光による励起の場合は $\tau = 0$ で強め合いから始まる量子ビートであるのに対して、直交した直線偏光による励起の場合は弱め合いから始まる量子ビートであることが分かる。つまり、平行と直交の励起条件を比べると、量子ビートの初期位相は π だけ変化する。

【平行と直交の励起条件における測定結果】

以上の考察から、直線励起の偏光と量子ビートの関係が理論的に得られた。この理論的扱いと実験の整合性を確かめるために、平行した直線偏光と直交した直線偏光の場合について測定を行った。これら2つの偏光条件での測定結果を図5.16に示す。

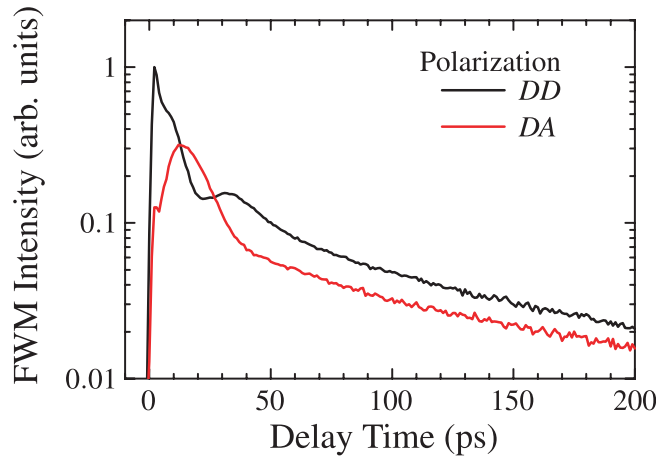


図 5.16: 平行と直交の直線偏光励起における四光波混合信号。第1励起パルスを D 偏光にし、第2励起パルスの偏光を平行条件 (DD) では D 偏光、直交条件 (DA) では A 偏光にして測定した。

第1励起パルスの偏光を D 偏光としたとき、第2励起パルスを D 偏光にした場合と A 偏光にした場合で量子ビートの位相が逆転していることが分かる。この結果から、 DD 励起の場合は $|1 + C_{XY}e^{i\Delta_{XY}\tau}e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}|^2$ のように $\tau = 0$ ps で強め合いのビートを示し、 DA 励起の場合は $|1 - C_{XY}e^{i\Delta_{XY}\tau}e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}|^2$ のように $\tau = 0$ ps で弱め合いのビートを示すことが確かめられた。

5.5 InAs 量子ドット中の励起子分子

位相緩和の初期である 10 ps 以内には励起子からの信号と励起子分子からの信号が干渉した励起子分子ビートが観測される。この量子ビートは以前に議論を行った X 励起子と Y 励起子の量子ビートよりも速い時間スケールの現象である。以下では四光波混合信号に現れる励起子分子の影響について議論を行う。

5.5.1 3準位モデルによる励起子分子の扱い

基底状態、励起子状態、励起子分子状態から成る3準位モデルを扱うことで励起子分子に対する解析を行う。これまでに解析したように励起子状態は X 励起子と Y 励起子の2状態存在するが、簡単のため1つの励起子状態について扱う。励起子状態が2種類必要な場合は、この解析に対して遷移経路を2通り考えることで拡張できる。

【3準位モデル】

基底状態、励起子状態、励起子分子状態の3準位について密度行列を計算する。密度行列を次のように定義する。

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{gg} & \rho_{ge} & \rho_{gb} \\ \rho_{eg} & \rho_{ee} & \rho_{eb} \\ \rho_{bg} & \rho_{be} & \rho_{bb} \end{pmatrix}. \quad (5.85)$$

ここで添え字の g, e, b はそれぞれ基底状態、励起子状態、励起子分子状態に対して用いる。密度行列の運動方程式は次のように書ける。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + (\text{decay term}). \quad (5.86)$$

ハミルトニアン H は「非摂動ハミルトニアン H_0 」と「光と物質の相互作用ハミルトニアン H_1 」によって次のように表される。

$$H = H_0 + H_1, \quad (5.87)$$

$$H_0 = \begin{pmatrix} \hbar\omega_{gg} & 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_{ee} & 0 \\ 0 & 0 & \hbar\omega_{bb} \end{pmatrix}, \quad (5.88)$$

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 & -\mu_{ge} \cdot E^* & 0 \\ -\mu_{eg} \cdot E & 0 & -\mu_{eb} \cdot E^* \\ 0 & -\mu_{be} \cdot E & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.89)$$

ここで、 $\hbar\omega_{gg}$, $\hbar\omega_{ee}$, $\hbar\omega_{bb}$ はそれぞれ基底状態、励起子状態、励起子分子状態のエネルギーである。光と物質の相互作用ハミルトニアン H_1 は状態 i と状態 j 間の双極子モーメント μ_{ij} ($i, j = g, e, b$) と励起光の電場 E の積で表される。ここで、ハミルトニアンの成分は3準位系の遷移過程を考慮した。光学遷移は「基底状態と励起子状態」または「励起子状態と励起子分子状態」で行われる。電場の1次の励起では基底状態から励起子分子状態へ遷移できないため、gb成分とbg成分はゼロである。

密度行列の成分は以下の関係を持っている。

$$\rho_{gg} + \rho_{ee} + \rho_{bb} = \rho_{gg}^{(0)} + \rho_{ee}^{(0)} + \rho_{bb}^{(0)} = 1, \quad (5.90)$$

$$\hbar\omega_{ee} = \hbar\omega_{gg} + \hbar\omega_0, \quad (5.91)$$

$$\hbar\omega_{bb} = \hbar\omega_{gg} + 2\hbar\omega_0 - \hbar\Delta_B. \quad (5.92)$$

ここで、 $\rho^{(i)}$ は電場の i 次に比例する密度行列成分を表している。 $\hbar\omega_0$ は基底状態と励起子状態間のエネルギー差であり、励起子分子束縛エネルギーを $\hbar\Delta_B$ とした。

密度行列の運動方程式を成分で表すと以下ようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{gg} = -\frac{i}{\hbar}(H_{ge}\rho_{eg} - \rho_{ge}H_{eg}) + \frac{1}{T_1}(\rho_{ee} - \rho_{ee}^{(0)}), \quad (5.93)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ee} = -\frac{i}{\hbar}(H_{eg}\rho_{ge} - \rho_{eg}H_{ge} + H_{eb}\rho_{be} - \rho_{eb}H_{be}) - \frac{1}{T_1}(\rho_{ee} - \rho_{ee}^{(0)}) + \frac{1}{T_{1b}}(\rho_{bb} - \rho_{bb}^{(0)}), \quad (5.94)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{bb} = -\frac{i}{\hbar}(H_{be}\rho_{eb} - \rho_{be}H_{eb}) - \frac{1}{T_{1b}}(\rho_{bb} - \rho_{bb}^{(0)}), \quad (5.95)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{eg} = -\frac{i}{\hbar}(H_{eg}\rho_{gg} - \rho_{ee}H_{eg} + H_{eb}\rho_{bg}) - i\omega_0\rho_{eg} - \frac{1}{T_2}(\rho_{eg} - \rho_{eg}^{(0)}), \quad (5.96)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{be} = -\frac{i}{\hbar}(H_{be}\rho_{ee} - \rho_{bg}H_{ge} - \rho_{bb}H_{be}) - i(\omega_0 - \Delta_B)\rho_{be} - \frac{1}{T_{2be}}(\rho_{be} - \rho_{be}^{(0)}), \quad (5.97)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{bg} = -\frac{i}{\hbar}(H_{be}\rho_{eg} - \rho_{be}H_{eg}) - i(2\omega_0 - \Delta_B)\rho_{bg} - \frac{1}{T_{2bg}}(\rho_{bg} - \rho_{bg}^{(0)}). \quad (5.98)$$

ここで、励起子状態のエネルギー緩和時間 T_1 、励起子分子状態のエネルギー緩和時間 T_{1b} 、励起子状態と基底状態間の位相緩和時間 T_2 、励起子分子状態と励起子状態間の位相緩和時間 T_{2be} 、励起子分子状態と基底状態間の位相緩和時間 T_{2bg} を用いた。

次に四光波混合信号を得るために、電場の3次まで密度行列を求める。以前に説明した2準位系に対する計算と同様の順序で計算を行う。光を入射する前は、基底状態にあるので0次の密度行列は次のようになる。

$$\rho^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.99)$$

1次の密度行列は次のようになる。ここで、 j 番目の励起パルス $E_j = E_j(t)e^{ik_j r}e^{-i\omega_0(t-t_j)}$ とし、時間積分値を $\int_{-\infty}^{\infty} dt E_j(t) = a_j$ と置く。励起光の周波数は励起子共鳴に合わせて、周波数 ω_0 の光とする。

$$\rho^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & \rho_{ge}^{(1)} & 0 \\ \rho_{eg}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.100)$$

運動方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{eg}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}H_{eg}\rho_{gg}^{(0)} - i\omega_0\rho_{eg}^{(1)} - \frac{1}{T_2}\rho_{eg}^{(1)}. \quad (5.101)$$

行列成分は次のように計算される。

$$\rho_{eg}^{(1)} = \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar}\right)a_1\Theta(t-t_1)\exp[ik_1r]\exp[-i\omega_0(t-t_1)]\exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_1)\right]. \quad (5.102)$$

2次の密度行列は次のようになる。2次の過程では $\rho_{bb}^{(2)}$ は励起できない($\rho_{bb}^{(2)}=0$)ので、 $\rho_{gg}^{(2)} + \rho_{ee}^{(2)} + \rho_{bb}^{(2)} = 0$ の関係から、 $\rho_{gg}^{(2)} = -\rho_{ee}^{(2)}$ と分かる。

$$\rho^{(2)} = \begin{pmatrix} \rho_{gg}^{(2)} & 0 & \rho_{gb}^{(2)} \\ 0 & \rho_{ee}^{(2)} & 0 \\ \rho_{bg}^{(2)} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.103)$$

運動方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{gg}^{(2)} = -\frac{i}{\hbar}(H_{ge}\rho_{eg}^{(1)} - \rho_{ge}^{(1)}H_{eg}) - \frac{1}{T_1}\rho_{gg}^{(2)}, \quad (5.104)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ee}^{(2)} = -\frac{i}{\hbar}(H_{eg}\rho_{ge}^{(1)} - \rho_{eg}^{(1)}H_{ge}) - \frac{1}{T_1}\rho_{ee}^{(2)}, \quad (5.105)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{bg}^{(2)} = -\frac{i}{\hbar}H_{be}\rho_{eg}^{(1)} - i(2\omega_0 - \Delta_B)\rho_{bg}^{(2)} - \frac{1}{T_{2bg}}\rho_{bg}^{(2)}. \quad (5.106)$$

行列成分は次のように計算される。

$$\begin{aligned} \rho_{gg}^{(2)} &= \Theta(t-t_2)\Theta(t_2-t_1)\exp[-i(k_2-k_1)r]\left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar}a_2\right)\left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar}a_1\right) \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t-t_2)\right]\exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right]\exp[-i\omega_0(t_2-t_1)] \\ &\quad + \Theta(t-t_2)\Theta(t_2-t_1)\exp[i(k_2-k_1)r]\left(-\frac{i\mu_{eg}}{\hbar}a_2\right)\left(-\frac{i\mu_{ge}}{\hbar}a_1\right) \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t-t_2)\right]\exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right]\exp[i\omega_0(t_2-t_1)], \end{aligned} \quad (5.107)$$

$$\rho_{ee}^{(2)} = -\rho_{gg}^{(2)}, \quad (5.108)$$

$$\begin{aligned} \rho_{bg}^{(2)} &= \Theta(t-t_2)\Theta(t_2-t_1)\exp[i(k_2+k_1)r]\left(\frac{i\mu_{be}}{\hbar}a_2\right)\left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar}a_1\right) \\ &\quad \times \exp[-i(2\omega_0 - \Delta_B)(t-t_2)] \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_{2bg}}(t-t_2)\right]\exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right]\exp[-i\omega_0(t_2-t_1)]. \end{aligned} \quad (5.109)$$

3 次の密度行列は次のようになる。

$$\rho^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 & \rho_{ge}^{(3)} & 0 \\ \rho_{eg}^{(3)} & 0 & \rho_{eb}^{(3)} \\ 0 & \rho_{be}^{(3)} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.110)$$

運動方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{eg}^{(3)} = -\frac{i}{\hbar} (H_{eg} \rho_{gg}^{(2)} - \rho_{ee}^{(2)} H_{eg} + H_{eb} \rho_{bg}^{(2)}) - i\omega_0 \rho_{eg}^{(3)} - \frac{1}{T_2} \rho_{eg}^{(3)}, \quad (5.111)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{be}^{(3)} = -\frac{i}{\hbar} (H_{be} \rho_{ee}^{(2)} - \rho_{bg}^{(2)} H_{ge}) - i(\omega_0 - \Delta_B) \rho_{be}^{(3)} - \frac{1}{T_{2be}} \rho_{be}^{(3)}. \quad (5.112)$$

行列成分は次のように計算される。

$$\begin{aligned} \rho_{eg}^{(3)} = & 2 \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_3 \right) \Theta(t-t_3) \Theta(t_3-t_2) \Theta(t_2-t_1) \\ & \times \left\{ \exp[i(k_3 - k_2 + k_1)r] \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_1 \right) \exp[-i\omega_0(t-t_3+t_2-t_1)] \right. \\ & \quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right] \\ & \quad + \exp[i(k_3 + k_2 - k_1)r] \left(-\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_2 \right) \left(-\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_1 \right) \exp[-i\omega_0(t-t_3-t_2+t_1)] \\ & \quad \left. \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right] \right\} \\ & + \left(\frac{i\mu_{eb}}{\hbar} a_3 \right) \Theta(t-t_3) \Theta(t_3-t_2) \Theta(t_2-t_1) \\ & \quad \times \exp[i(-k_3 + k_2 + k_1)r] \left(\frac{i\mu_{be}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_1 \right) \exp[-i\omega_0(t-t_3)] \\ & \quad \times \exp[-i(2\omega_0 - \Delta_B)(t_3-t_2)] \exp[-i\omega_0(t_2-t_1)] \\ & \quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_{2bg}}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right], \quad (5.113) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{be}}^{(3)} = & (-1) \left(\frac{i\mu_{\text{be}}}{\hbar} a_3 \right) \Theta(t-t_3) \Theta(t_3-t_2) \Theta(t_2-t_1) \\
& \times \left\{ \exp[i(k_3 - k_2 + k_1)r] \left(\frac{i\mu_{\text{ge}}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{\text{eg}}}{\hbar} a_1 \right) \exp[-i(\omega_0 - \Delta_{\text{B}})(t-t_3)] \right. \\
& \quad \times \exp[-i\omega_0(t_2-t_1)] \exp\left[-\frac{1}{T_{2\text{be}}}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \\
& \quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right] \\
& \quad + \exp[i(k_3 + k_2 - k_1)r] \left(-\frac{i\mu_{\text{eg}}}{\hbar} a_2 \right) \left(-\frac{i\mu_{\text{ge}}}{\hbar} a_1 \right) \exp[-i(\omega_0 - \Delta_{\text{B}})(t-t_3)] \\
& \quad \times \exp[i\omega_0(t_2-t_1)] \exp\left[-\frac{1}{T_{2\text{be}}}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \\
& \quad \left. \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right] \right\} \\
& + \left(-\frac{i\mu_{\text{ge}}}{\hbar} a_3 \right) \Theta(t-t_3) \Theta(t_3-t_2) \Theta(t_2-t_1) \\
& \quad \times \exp[i(-k_3 + k_2 + k_1)r] \left(\frac{i\mu_{\text{be}}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{\text{eg}}}{\hbar} a_1 \right) \exp[-i(\omega_0 - \Delta_{\text{B}})(t-t_3)] \\
& \quad \times \exp[-i(2\omega_0 - \Delta_{\text{B}})(t_3-t_2)] \exp[-i\omega_0(t_2-t_1)] \\
& \quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_{2\text{be}}}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_{2\text{bg}}}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right]. \quad (5.114)
\end{aligned}$$

$\rho_{\text{eg}}^{(3)}(t)$ は $\rho_{\text{gg}}^{(2)}(t_3) - \rho_{\text{ee}}^{(2)}(t_3)$ の項のために $2\rho_{\text{gg}}^{(2)}(t_3)$ に比例する。式の前頭にある2の因子はこの2つの成分から生じていることを意味している。 $\rho_{\text{be}}^{(3)}(t)$ は $\rho_{\text{ee}}^{(2)}(t_3)$ の項のために $-\rho_{\text{gg}}^{(2)}(t_3)$ に比例する。式の前頭にある (-1) の因子はこのように逆符号になることを意味している。

【励起子と励起子分子による四光波混合信号】

3次の密度行列で、 $k_3 + k_2 - k_1$ 方向の成分を取り出すと以下ようになる。

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{eg}}^{(3)} = & \Theta(t-t_3) \Theta(t_3-t_2) \Theta(t_2-t_1) \exp[i(k_3 + k_2 - k_1)r] \exp[-i\omega_0(t-t_3-t_2+t_1)] \\
& \times 2 \left(\frac{i\mu_{\text{eg}}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{\text{eg}}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{\text{ge}}}{\hbar} a_1 \right) \\
& \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right], \quad (5.115)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{be}}^{(3)} = & \Theta(t-t_3) \Theta(t_3-t_2) \Theta(t_2-t_1) \exp[i(k_3 + k_2 - k_1)r] \exp[-i\omega_0(t-t_3-t_2+t_1)] \\
& \times (-1) \left(\frac{i\mu_{\text{be}}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{\text{eg}}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{\text{ge}}}{\hbar} a_1 \right) \exp[-i(-\Delta_{\text{B}})(t-t_3)] \\
& \times \exp\left[-\frac{1}{T_{2\text{be}}}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right]. \quad (5.116)
\end{aligned}$$

X 励起子と Y 励起子の量子ビートの場合と同様に、不均一広がりを考慮しなければならない。不均一広がりとしてガウス関数の分布を用いる。 $g(\omega)$ は励起子共鳴エネルギー $\hbar\omega_0$ の

分布関数であり、 $g_B(\omega)$ は励起子分子束縛エネルギーの分布関数である。

$$g(\omega) = (A/\sqrt{\pi}\sigma)e^{-(\omega-\bar{\omega}_0)^2/\sigma^2}, \quad (5.117)$$

$$g_B(\omega) = (A_B/\sqrt{\pi}\sigma_B)e^{-(\omega-\bar{\Delta}_B)^2/\sigma_B^2}. \quad (5.118)$$

不均一広がりを考慮した分極は次のようになる。

$$\begin{aligned} P_{\text{inhomo}}(t) &= \int d\omega_0 g(\omega_0) \left\{ \mu_{ge} \rho_{eg}^{(3)}(t) + \int d\Delta_B g_B(\Delta_B) \mu_{eb} \rho_{be}^{(3)}(t) \right\} \\ &= \Theta(t-t_3)\Theta(t_3-t_2)\Theta(t_2-t_1) \exp[i(k_3+k_2-k_1)r] \\ &\quad \times A e^{-(\sigma^2/4)(t-t_3-t_2+t_1)^2} \exp[-i\bar{\omega}_0(t-t_3-t_2+t_1)] \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right] \\ &\quad \times \mu_{ge} \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_3\right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_2\right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_1\right) \\ &\quad \times \left\{ 2 + (-1) \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B e^{-(\sigma_B^2/4)(t-t_3)^2} e^{i\bar{\Delta}_B(t-t_3)} e^{-(1/T_{2be}-1/T_2)(t-t_3)} \right\}. \end{aligned} \quad (5.119)$$

2パルス励起四光波混合の場合について、 $2k_2 - k_1$ 方向の信号を考える。励起子分子の束縛エネルギーの中心値を $\hbar\bar{\Delta}_B$ のようにバーを付けて書いていたが、以下ではこれを改めて $\hbar\Delta_B$ とする。以前に説明したように、励起子エネルギーの不均一広がりは励起パルスと同程度まで広い。この場合、四光波混合信号は時刻 $t = 2t_2 - t_1$ にパルス応答で現れるので、 $e^{-(\sigma^2/4)(t-2t_2+t_1)^2} \rightarrow \delta(t-2t_2+t_1)$ のようにデルタ関数で扱える。信号強度の遅延時間 $\tau = t_2 - t_1$ の依存性は次のようになる。

$$\begin{aligned} I(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt |P_{\text{inhomo}}(t)|^2 \\ &\propto |\mu_{ge}|^8 \left| 2 - \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i\Delta_B\tau} \right|^2 \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau\right]. \end{aligned} \quad (5.120)$$

ここで、 $e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{-(1/T_{2be}-1/T_2)\tau} \simeq e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2}$ とした。これは、励起子分子ビートの減衰が位相緩和の時間スケールよりも十分に速いためである。励起子分子の束縛エネルギー $\hbar\Delta_B$ による振動成分 $e^{i\Delta_B\tau}$ が量子ビートを形成している。時刻 $\tau = 0$ では $|2 - (|\mu_{eb}|^2/|\mu_{ge}|^2)A_B|^2$ になるので、負の干渉から始まる量子ビートであることが分かる。また、励起子分子ビートが観測される時間領域は減衰因子によって決まり、 $e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} < 1$ であることが分かる。この時間領域は位相緩和の時間スケールよりもはるかに速い領域であるので、位相緩和の因子 $\exp[-4\tau/T_2]$ は 1 としてよい。

5.5.2 歪み量子ドットでの励起子分子ビート

歪み量子ドットでは、エネルギー的に分裂した X 励起子と Y 励起子の2つの励起子状態が存在することを考慮に入れる必要がある。この2種類の励起子状態が存在する場合について議論を行う。

3次の分極 $P(t)$ は次のように書ける。

$$P(t) = \mu_{gX}\rho_{Xg}^{(3)} + \mu_{gY}\rho_{Yg}^{(3)} + \mu_{XB}\rho_{BX}^{(3)} + \mu_{YB}\rho_{BY}^{(3)}. \quad (5.121)$$

ここで、 g, X, Y, B の4状態はそれぞれ基底状態、 X 励起子、 Y 励起子、励起子分子の状態を表している。第1項(第2項)は X 励起子(Y 励起子)と基底状態間の分極であり、第3項(第4項)は励起子分子と X 励起子(Y 励起子)間の分極である。以下では2パルス励起四光波混合における $2k_2 - k_1$ 方向の信号について議論を行う。 X 励起子(Y 励起子)のエネルギーを $\hbar\omega_X$ ($\hbar\omega_Y$) とすると、エネルギー分裂は $\hbar\Delta_{XY} = \hbar\omega_Y - \hbar\omega_X$ である。励起子分子のエネルギーを改めて $\hbar\omega_B = \hbar\omega_Y + \hbar\omega_X - \hbar\Delta_B$ と定義する。

【四光波混合信号の X 偏光成分】

X 偏光を持った信号は $\mu_{gX}\rho_{Xg}^{(3)}$ と $\mu_{XB}\rho_{BX}^{(3)}$ の分極から成る。 X 励起子と基底状態間の分極は周波数 ω_X で振動し、励起子分子と X 励起子間の分極は周波数 $(\omega_B - \omega_X)$ で振動している。これらの周波数の差は

$$\omega_X - (\omega_B - \omega_X) = \Delta_B - \Delta_{XY}, \quad (5.122)$$

となり、この周波数の量子ビートが現れる。 X 偏光成分における量子ビートは Δ_B からわずかに $-\Delta_{XY}$ だけシフトした振動であることが分かる。

密度行列 ρ_{ij} が励起パルスによって変化する順番をまとめる。 X 偏光の成分 $\rho_{Xg}^{(3)}$ と $\rho_{BX}^{(3)}$ を作る遷移経路は以下ようになる。 ij ($i, j = g, X, Y, B$) は密度行列の ρ_{ij} を表し、矢印の前後は励起パルスの入射前と入射後の状態を表している。矢印は左から順に第1、第2、第3の励起電場による遷移を意味する。各経路の右側には、光学遷移で用いるハミルトニアンの行列要素を積の形で表した。

$$gg \rightarrow gX \rightarrow gg \rightarrow Xg, \quad (\mu_{gX}E_1^*)(\mu_{Xg}E_2)(\mu_{Xg}E_2), \quad (5.123)$$

$$gg \rightarrow gX \rightarrow XX \rightarrow Xg, \quad (\mu_{gX}E_1^*)(\mu_{Xg}E_2)(\mu_{Xg}E_2), \quad (5.124)$$

$$gg \rightarrow gY \rightarrow gg \rightarrow Xg, \quad (\mu_{gY}E_1^*)(\mu_{Yg}E_2)(\mu_{Xg}E_2), \quad (5.125)$$

$$gg \rightarrow gY \rightarrow XY \rightarrow Xg, \quad (\mu_{gY}E_1^*)(\mu_{Xg}E_2)(\mu_{Yg}E_2), \quad (5.126)$$

$$gg \rightarrow gX \rightarrow XX \rightarrow BX, \quad (\mu_{gX}E_1^*)(\mu_{Xg}E_2)(\mu_{BX}E_2), \quad (5.127)$$

$$gg \rightarrow gX \rightarrow YX \rightarrow BX, \quad (\mu_{gX}E_1^*)(\mu_{Yg}E_2)(\mu_{BY}E_2). \quad (5.128)$$

これらの遷移経路をもとに、遅延時間 $\tau = t_2 - t_1$ に対する $2k_2 - k_1$ 方向の四光波混合信号を求めると、位相緩和時間の違いは、量子ビートの減衰因子と比較して十分に無視できるので、

$$e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{-(1/T_{2Y}-1/T_{2X})\tau} \simeq e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}, \quad (5.129)$$

$$e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{-(1/T_{2BX}-1/T_{2X})\tau} \simeq e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2}, \quad (5.130)$$

としてよい。ここで、 T_{2BX} は励起子分子と X 励起子間の分極の位相緩和時間である。 $2k_2 - k_1$ 方向の四光波混合信号は次のようになる。計算ではこれまでと同じく、励起パルス j の偏光ベクトルを E_{kj} とし、不均一広がりが十分に広く時刻 2τ に信号が現れるとした。

$$\begin{aligned}
I_X(\tau) \propto & |\mu_{gX}|^8 \left| 2\{E^X \cdot E_{k_2}\} \left\{ \{E^X \cdot E_{k_2}\} \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \right. \right. \\
& + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{i\Delta_{XY}\tau} \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \{E^Y \cdot E_{k_2}\} \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \left. \right\} \\
& - A_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B - \Delta_{XY})\tau} \frac{|\mu_{XB}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \\
& \times \left. \left\{ \{E^X \cdot E_{k_2}\} \{E^X \cdot E_{k_2}\} + \frac{\mu_{BY}\mu_{Yg}}{\mu_{BX}\mu_{Xg}} \{E^Y \cdot E_{k_2}\} \{E^Y \cdot E_{k_2}\} \right\} \right|^2 e^{-4\tau/T_{2X}}.
\end{aligned} \tag{5.131}$$

X 励起子と励起子分子間の遷移は X 偏光の光であり、 Y 励起子と励起子分子間の遷移は Y 偏光の光である。この励起の偏光選択則から、励起子分子の双極子モーメントは次のように書くことができる。

$$\mu_{XB} = C_X \mu_{gX}, \quad \mu_{YB} = C_Y \mu_{gY}. \tag{5.132}$$

ここで C_X と C_Y は励起子分子の励起確率を表す実数の定数であり、1 に近い値であることが報告されている [13, 53, 83, 84]。この式を用いると、 $C_X = \mu_{XB}/\mu_{gX}$ 、 $C_Y = \mu_{YB}/\mu_{gY}$ である。実際には、後に説明する実験結果から $C_X = C_Y$ であることが分かる。

第 1、第 2 励起パルスの偏光を X 偏光にすると次のように整理される。励起子分子ビートが観測される時間領域では位相緩和が無視できるので、 $e^{-4\tau/T_{2X}} = 1$ とした。

$$I_X(\tau) \propto |\mu_{gX}|^8 \left| 2 - A_B C_X^2 e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B - \Delta_{XY})\tau} \right|^2. \tag{5.133}$$

X 偏光での励起子分子ビートは、微細構造分裂のエネルギー $\hbar\Delta_{XY}$ によってわずかにシフトし、 $(\Delta_B - \Delta_{XY})$ の周波数で振動していることが確かめられた。

【四光波混合信号の Y 偏光成分】

Y 偏光を持った信号は $\mu_{gY}\rho_{Yg}^{(3)}$ と $\mu_{YB}\rho_{BY}^{(3)}$ の分極から成る。 X 偏光成分と同様に量子ビートの周波数を計算すると、

$$\omega_Y - (\omega_B - \omega_Y) = \Delta_B + \Delta_{XY}, \tag{5.134}$$

となる。 Y 偏光成分における量子ビートは Δ_B からわずかに $+\Delta_{XY}$ だけシフトした振動であることが分かる。

四光波混合信号の Y 偏光成分についても X 偏光の場合と同様に、次のように計算される。

$$\begin{aligned}
I_Y(\tau) \propto & |\mu_{gY}|^8 \left| 2\{E^Y \cdot E_{k_2}\} \left\{ \{E^Y \cdot E_{k_2}\} \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \right. \right. \\
& + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{-i\Delta_{XY}\tau} \frac{|\mu_{gX}|^2}{|\mu_{gY}|^2} \{E^X \cdot E_{k_2}\} \{E^X \cdot E_{k_1}^*\} \left. \right\} \\
& - A_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B + \Delta_{XY})\tau} \frac{|\mu_{YB}|^2}{|\mu_{gY}|^2} \{E^Y \cdot E_{k_1}^*\} \\
& \times \left. \left\{ \{E^Y \cdot E_{k_2}\} \{E^Y \cdot E_{k_2}\} + \frac{\mu_{BX}\mu_{Xg}}{\mu_{BY}\mu_{Yg}} \{E^X \cdot E_{k_2}\} \{E^X \cdot E_{k_2}\} \right\} \right|^2 e^{-4\tau/T_{2Y}}.
\end{aligned} \tag{5.135}$$

ここで、 X 偏光の場合と同様に

$$e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{+(1/T_{2Y}-1/T_{2X})\tau} \simeq e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}, \quad (5.136)$$

$$e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{-(1/T_{2BY}-1/T_{2Y})\tau} \simeq e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2}, \quad (5.137)$$

とした。 T_{2BY} は励起子分子と Y 励起子間の分極の位相緩和時間である。

位相緩和が無視できる時間領域において、第1、第2励起パルスの偏光を Y 偏光にすると次のように整理される。

$$I_Y(\tau) \propto |\mu_{gY}|^8 \left| 2 - A_B C_Y^2 e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B + \Delta_{XY})\tau} \right|^2. \quad (5.138)$$

X 偏光では周波数 $(\Delta_B - \Delta_{XY})$ の励起子分子ビートが現れたのに対して、 Y 偏光では周波数 $(\Delta_B + \Delta_{XY})$ の量子ビートが現れることが確かめられた。

【 X 偏光と Y 偏光における励起子分子ビートの振幅】

X 偏光と Y 偏光に対する励起子分子ビートの振幅はそれぞれ $A_B C_X^2$ と $A_B C_Y^2$ である。 C_X と C_Y の大きさを比較するために、 X 偏光と Y 偏光の強度の比について議論を行う。遅延時間が十分短く $(\Delta_B \pm \Delta_{XY})\tau \simeq \Delta_B \tau$ と見なせる時間領域では、 $I_Y(\tau)/I_X(\tau)$ は次のようになる。ここで、この時間領域では励起子分子ビートは減衰していないため、 $e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} = 1$ とした。

$$\frac{I_Y(\tau)}{I_X(\tau)} \propto \frac{\left| 2 - A_B C_Y^2 e^{i\Delta_B \tau} \right|^2}{\left| 2 - A_B C_X^2 e^{i\Delta_B \tau} \right|^2}. \quad (5.139)$$

右辺の値を $R(\tau)$ と定義する。量子ビートの谷 ($e^{i\Delta_B \tau} = 1$) では強度比は $R(\tau) = |(2 - A_B C_Y^2)/(2 - A_B C_X^2)|^2$ であり、量子ビートの山 ($e^{i\Delta_B \tau} = -1$) では $R(\tau) = |(2 + A_B C_Y^2)/(2 + A_B C_X^2)|^2$ になる。これらの値を測定結果から求めることで、 C_X と C_Y の大きさを比較することができる。量子ビートの谷となる遅延時間 $\tau = 2\pi/\Delta_B$ では $R(2\pi/\Delta_B) = 5.4$ であり、量子ビートの山となる遅延時間 $\tau = 3\pi/\Delta_B$ では $R(3\pi/\Delta_B) = 5.3$ である。また、中間の遅延時間 $\tau = 5\pi/2\Delta_B$ では $R(5\pi/2\Delta_B) = 5.3$ である。これらの実験結果は $R(\tau)$ の値が遅延時間によらず一定であることを意味している。そのため、 $C_X = C_Y$ であることが分かった。以後 $C_B = A_B C_X^2 = A_B C_Y^2$ として議論を行う。

5.5.3 円偏光励起と直線偏光励起における励起子分子ビート

X 偏光と Y 偏光に対する励起子分子ビートについて議論を行ってきた。次に、 X 励起子と Y 励起子の両方を励起した場合の励起子分子ビートについて議論を行う。この条件として右円偏光 (R 偏光) 励起と 45° の直線偏光 (D 偏光) 励起について考察する。

【 R 偏光励起での励起子分子ビート】

第1と第2の励起パルスをととも右円偏光 (R 偏光) にした場合について考える。 R 偏光の電場は

$$E^R = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.140)$$

と表せる。第1と第2パルスの電場を $E_{k_1} = E_{k_2} = E^R$ とすることで、 R 偏光に対する四光波混合信号の強度を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned}
 I_{\text{signal}}^R(\tau) &= I_X(\tau) + I_Y(\tau) \\
 &\propto |\mu_{gX}|^8 \left| 2 \left\{ 1 + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{i\Delta_{XY}\tau} \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \right\} \right. \\
 &\quad \left. - C_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B - \Delta_{XY})\tau} \left\{ 1 - \frac{\mu_{Yg}^2}{\mu_{Xg}^2} \right\} \right|^2 e^{-4\tau/T_{2X}} \\
 &\quad + |\mu_{gY}|^8 \left| 2 \left\{ 1 + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{-i\Delta_{XY}\tau} \frac{|\mu_{gX}|^2}{|\mu_{gY}|^2} \right\} \right. \\
 &\quad \left. - C_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B + \Delta_{XY})\tau} \left\{ 1 - \frac{\mu_{Xg}^2}{\mu_{Yg}^2} \right\} \right|^2 e^{-4\tau/T_{2Y}}. \quad (5.141)
 \end{aligned}$$

X 励起子と Y 励起子の双極子モーメントが一致している場合 ($\mu_{gX} = \mu_{gY}$) 励起子分子の項がゼロになるため量子ビートは現れない。これは励起子分子が右巻き励起子と左巻き励起子から成ることを考えると理解できる。第1励起パルスと第2励起パルスがともに右円偏光であるので、励起できる励起子は右巻き励起子のみである。左巻き励起子が励起されないため、励起子分子も励起できないことが分かる。これが通常の場合に円偏光励起では励起子分子ビートが抑制されることの原因である。実際に (001) 面に成長させた InAs 量子ドットでは円偏光励起によって励起子分子ビートが見られなくなることが報告されている [65, 80]。

これに対し、本研究で用いた量子ドットでは右円偏光励起でも励起子分子ビートが観測されている。右円偏光励起における四光波混合信号の測定結果を図 5.17(a) に示す。右円偏光励起であるにも関わらず、励起子分子ビートが全く弱まっていない。図 5.17(b) は D 偏光励起における測定結果である。2つの結果を比べると、励起子分子ビートの振幅が一致していることが分かる。 R 偏光と D 偏光は電場の位相が異なる励起であるが、測定結果はこれら

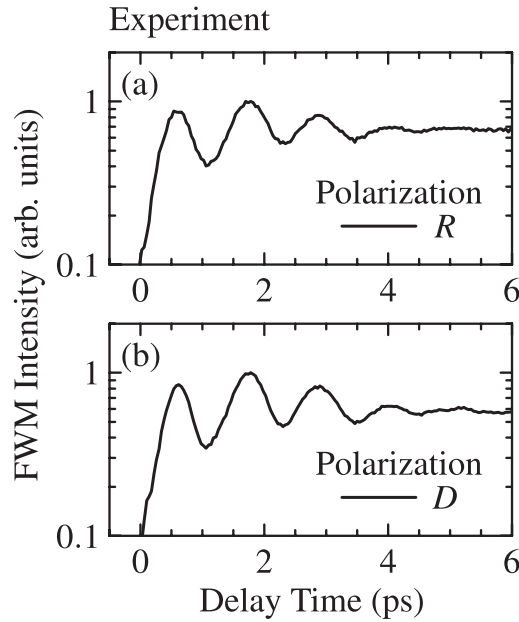


図 5.17: (a) R 偏光励起と (b) D 偏光励起における励起子分子ビートの測定結果。

の位相に依らず励起子分子が励起されることを意味している。以下では励起子分子が R 偏光において励起される機構について議論していく。

【 D 偏光励起での励起子分子ビート】

測定結果を説明するために、 R 偏光と D 偏光の信号強度を比較する。 D 偏光の電場は

$$E^D = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.142)$$

である。第1と第2パルスの電場を $E_{k_1} = E_{k_2} = E^D$ とすることで、 D 偏光に対する信号強度を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} I_{\text{signal}}^D(\tau) \propto & |\mu_{gX}|^8 \left| 2 \left\{ 1 + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{i\Delta_{XY}\tau} \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \right\} \right. \\ & \left. - C_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B - \Delta_{XY})\tau} \left\{ 1 + \frac{\mu_{Yg}^2}{\mu_{Xg}^2} \right\} \right|^2 e^{-4\tau/T_{2X}} \\ & + |\mu_{gY}|^8 \left| 2 \left\{ 1 + A_{XY} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{-i\Delta_{XY}\tau} \frac{|\mu_{gX}|^2}{|\mu_{gY}|^2} \right\} \right. \\ & \left. - C_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B + \Delta_{XY})\tau} \left\{ 1 + \frac{\mu_{Xg}^2}{\mu_{Yg}^2} \right\} \right|^2 e^{-4\tau/T_{2Y}}. \end{aligned} \quad (5.143)$$

【 R 偏光励起と D 偏光励起の信号強度】

励起子分子ビートが観測される時間領域では X 励起子と Y 励起子間の量子ビートは強め合いを維持している。加えて、位相緩和は十分に無視できる時間領域であることを考慮すると、この時間領域における R 偏光励起と D 偏光励起での信号強度は次のようになる。

$$\begin{aligned} I_{\text{signal}}^R(\tau) \propto & |\mu_{gX}|^8 \left| 2 \left\{ 1 + A_{XY} \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \right\} - C_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B - \Delta_{XY})\tau} \left\{ 1 - \frac{\mu_{Yg}^2}{\mu_{Xg}^2} \right\} \right|^2 \\ & + |\mu_{gY}|^8 \left| 2 \left\{ 1 + A_{XY} \frac{|\mu_{gX}|^2}{|\mu_{gY}|^2} \right\} - C_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B + \Delta_{XY})\tau} \left\{ 1 - \frac{\mu_{Xg}^2}{\mu_{Yg}^2} \right\} \right|^2, \end{aligned} \quad (5.144)$$

$$\begin{aligned} I_{\text{signal}}^D(\tau) \propto & |\mu_{gX}|^8 \left| 2 \left\{ 1 + A_{XY} \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \right\} - C_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B - \Delta_{XY})\tau} \left\{ 1 + \frac{\mu_{Yg}^2}{\mu_{Xg}^2} \right\} \right|^2 \\ & + |\mu_{gY}|^8 \left| 2 \left\{ 1 + A_{XY} \frac{|\mu_{gX}|^2}{|\mu_{gY}|^2} \right\} - C_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2} e^{i(\Delta_B + \Delta_{XY})\tau} \left\{ 1 + \frac{\mu_{Xg}^2}{\mu_{Yg}^2} \right\} \right|^2. \end{aligned} \quad (5.145)$$

励起子分子の遷移が含まれる項を比較すると R 偏光では $\{1 - \mu_{Yg}^2/\mu_{Xg}^2\}$ と $\{1 - \mu_{Xg}^2/\mu_{Yg}^2\}$ であり、 D 偏光では $\{1 + \mu_{Yg}^2/\mu_{Xg}^2\}$ と $\{1 + \mu_{Xg}^2/\mu_{Yg}^2\}$ である。これらの違いと励起子分子ビートの関係について議論を行う。

それぞれの励起条件での X 偏光成分を見ると、量子ビートの振幅比は次のように書ける。ここで振幅比は振動項の振幅を振動しない項の大きさを割ったものである。

$$A_X^R = \frac{4C_B \left| 1 - \mu_{Yg}^2 / \mu_{Xg}^2 \right| \left\{ 1 + A_{XY} |\mu_{gY}|^2 / |\mu_{gX}|^2 \right\}}{4 \left\{ 1 + A_{XY} |\mu_{gY}|^2 / |\mu_{gX}|^2 \right\}^2 + C_B^2 \left| 1 - \mu_{Yg}^2 / \mu_{Xg}^2 \right|^2}, \quad (5.146)$$

$$A_X^D = \frac{4C_B \left| 1 + \mu_{Yg}^2 / \mu_{Xg}^2 \right| \left\{ 1 + A_{XY} |\mu_{gY}|^2 / |\mu_{gX}|^2 \right\}}{4 \left\{ 1 + A_{XY} |\mu_{gY}|^2 / |\mu_{gX}|^2 \right\}^2 + C_B^2 \left| 1 + \mu_{Yg}^2 / \mu_{Xg}^2 \right|^2}. \quad (5.147)$$

測定結果のように励起子分子ビートの振幅比が等しい場合は $A_X^R = A_X^D$ であるので、次の条件が得られる。

$$\left(\left| 1 - \frac{\mu_{Yg}^2}{\mu_{Xg}^2} \right| - \left| 1 + \frac{\mu_{Yg}^2}{\mu_{Xg}^2} \right| \right) \left(4 \left\{ 1 + A_{XY} \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \right\}^2 - C_B^2 \left| 1 - \frac{\mu_{Yg}^2}{\mu_{Xg}^2} \right|^2 \right) = 0. \quad (5.148)$$

測定結果を説明できる範囲では左辺の第2因子目はゼロにならない。よって、最終的な条件として次の式が得られる。

$$\left| \mu_{Xg}^2 - \mu_{Yg}^2 \right| = \left| \mu_{Xg}^2 + \mu_{Yg}^2 \right|. \quad (5.149)$$

Y 偏光成分についても同様の計算を行うことで、全く同じ条件が得られる。この条件は、測定結果のように R 偏光と D 偏光での励起子分子ビートの振幅比が等しくなる場合を表している。双極子モーメント μ_{Xg} と μ_{Yg} が実数の場合は $|\mu_{Xg}^2 - \mu_{Yg}^2| < |\mu_{Xg}^2 + \mu_{Yg}^2|$ となり、条件の等式を満たさない。条件式を満たすためには、双極子モーメントが複素数成分を持つ必要があることが分かる。

【歪みパラメータの拘束条件】

R 偏光と D 偏光における励起子分子ビートの振幅を比較することで、 X 励起子と Y 励起子に対する双極子モーメントの条件を求めることができた。この条件式をもとに、歪みパラメータ H' と I' の関係式を求める。条件式 $|\mu_{Xg}^2 - \mu_{Yg}^2| = |\mu_{Xg}^2 + \mu_{Yg}^2|$ を整理すると、次の式が得られる。

$$\operatorname{Re} \left[(\mu_{gX}^2)(\mu_{gY}^2)^* \right] = 0. \quad (5.150)$$

以前に計算したように、励起子の双極子モーメントは次のように表される。

$$\mu_{gX} = \frac{1}{A_-} \left\{ I' - H' + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\}, \quad (5.151)$$

$$\mu_{gY} = \frac{1}{A_-} \left\{ I' + H' - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\}. \quad (5.152)$$

ここで、 $S^2 = |H'|^2 + I'^2$ 、 $H' = 2H/\hbar\Delta_{hl}$ 、 $I' = 2I/\hbar\Delta_{hl}$ である。成長面での対称性から、 H' は純虚数、 I' は実数であることが明らかになっている。双極子モーメントの積を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} (\mu_{gX}^2)(\mu_{gY}^2)^* &= \frac{1}{A_-^4} \left\{ I' - H' + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\}^2 \left\{ I' - H' - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\}^2 \\ &= \frac{1}{A_-^4} \left\{ I'^2 - 2I'H' - |H'|^2 - \frac{1}{3} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right)^2 \right\}^2. \end{aligned} \quad (5.153)$$

よって実部がゼロとなる条件は次のようになる。

$$\left\{ I'^2 - |H'|^2 - \frac{1}{3} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right)^2 \right\}^2 - 4I'^2 |H'|^2 = 0. \quad (5.154)$$

つまり、 $x = I'^2, y = |H'|^2$ と置くと次の式で表される。

$$\left\{ x - y - \frac{1}{3} \left(\sqrt{1 + x + y} - 1 \right)^2 \right\}^2 - 4xy = 0. \quad (5.155)$$

ただし、 $0 \leq x$ かつ $0 \leq y$ である。 $x = 4$ は $|I| = \hbar\Delta_{hl}$ に対応し、 $y = 4$ は $|H| = \hbar\Delta_{hl}$ に対応する。これは歪みの影響が強過ぎる状態であり、hh 励起子と lh 励起子のエネルギー分裂と同程度の歪みが加わっていることを表している。歪みによる寄与はエネルギー分裂よりも小さな影響であるので、 x と y は 4 よりも小さな値である。この条件式を用いることで、変動可能な歪みパラメータは H' (または I') のみにすることができる。

5.6 励起子状態の歪みに対する変化

これまでの議論で、「 X 励起子と Y 励起子によるエネルギー分裂」と「励起子分子の束縛エネルギー」が四光波混合信号に現れる量子ビートから解析できることを説明した。以下ではこれらのエネルギーの歪みに対する依存性について議論を行う。

5.6.1 励起子の微細構造分裂エネルギーの歪み依存性

X 励起子と Y 励起子間で生じる量子ビートの実験結果をもとに、励起子の微細構造分裂エネルギーの歪み依存性について解析を行う。四光波混合信号の理論式で導出したように、 D 偏光に対する量子ビートは遅延時間 τ に対して $|1 + C_{XY} e^{i\Delta_{XY}\tau} e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2}|^2$ に比例する量子ビートとして表される。ここで、 $\hbar\Delta_{XY}$ は X 励起子と Y 励起子間のエネルギー分裂幅であり、微細構造分裂エネルギーと呼ばれている。微細構造分裂エネルギーはそれぞれの量子ドットによって異なるため、不均一広がりを持っている。この不均一広がりを中心値を $\hbar\Delta_{XY}$ とし、広がり幅を $\hbar\sigma_{XY}$ とした。 C_{XY} は D 偏光励起での量子ビートの振幅を表している。スパーサー層の格子定数を変えることで歪みの大きさを制御した5つの試料に対してこの量子ビートの測定を行った。量子ビートの振動成分から得られたフィッティングの結果を図 5.18 に示す。

図 5.18(a) を見ると、励起子の微細構造分裂エネルギー $\hbar\Delta_{XY}$ は 0.1 meV のオーダーであることが分かる。この分裂幅は格子不整合の増加とともに 0.076 meV から 0.126 meV まで増加することが分かった。分裂エネルギーの不均一広がりも同様の増加傾向を示していることが図 5.18(b) から読み取れる。微細構造分裂は量子ドットの形状の異方性によって生じるので、分裂エネルギーの増加は歪みとともに量子ドットの形状がより異方的になっていることを表している。図 5.18(c) は量子ビートの振幅を表す量であり、1.0 よりも小さな値となった。これは X 励起子と Y 励起子で双極子モーメントの大きさが異なることが影響している。双極子モーメントの大きさの違いによって X 偏光と Y 偏光で信号強度が異なるため、 D 偏光励起での振幅が十分に 1.0 まで到達しないと考えられる。また、励起した集団の量子ドットの中で量子ビートに関与しないものが含まれている場合も振幅を小さくする原因になる。

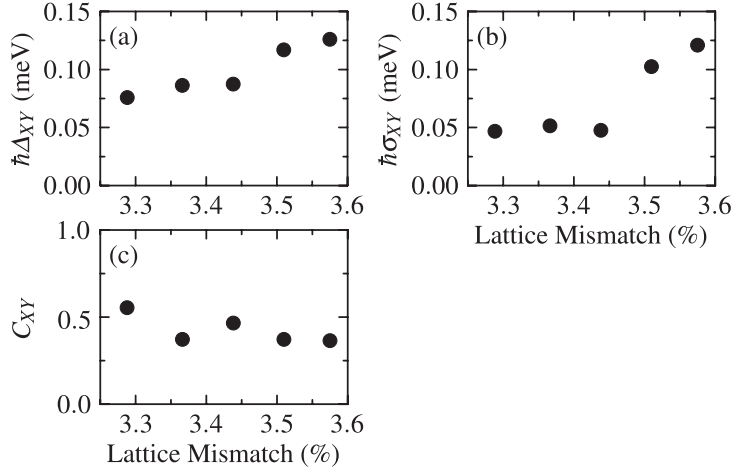


図 5.18: (a) 微細構造分裂エネルギー、(b) 分裂エネルギーの不均一広がり、(c) 量子ビートの振幅のそれぞれに対する歪み依存性。X 励起子と Y 励起子間の量子ビートの測定結果から求めた。

5.6.2 励起子分子束縛エネルギーの歪み依存性

励起子と励起子分子による信号が作る励起子分子ビートについて議論を行う。X 偏光励起時の励起子分子ビートと Y 偏光励起時の励起子分子ビートの結果から、励起子分子の束縛エネルギーを求めることができる。理論的な扱いでまとめたように励起子分子ビートは、X 偏光励起の場合は $|2 - C_B e^{i(\Delta_B - \Delta_{XY})\tau} e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2}|^2$ となり、Y 偏光励起の場合は $|2 - C_B e^{i(\Delta_B + \Delta_{XY})\tau} e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2}|^2$ となる振動成分で表される。ここで、励起子分子束縛エネルギーの不均一広がりを考慮している。不均一広がりを中心値を $\hbar\Delta_B$ とし、広がりの幅を $\hbar\sigma_B$ としている。 C_B は励起子分子ビートの振幅を表している。X 偏光励起と Y 偏光励起で観測される振動は、対応するエネルギーに換算すると $\hbar\omega_X = \hbar(\Delta_B - \Delta_{XY})$ と $\hbar\omega_Y = \hbar(\Delta_B + \Delta_{XY})$ である。これらの値は量子ビートのフィッティングから求めることができる。さらにこれらの和と差から励起子分子の束縛エネルギーは

$$\hbar\Delta_B = \hbar(\omega_Y + \omega_X)/2, \quad (5.156)$$

$$\hbar\Delta_{XY} = \hbar(\omega_Y - \omega_X)/2, \quad (5.157)$$

と求まる。歪みの大きさの異なる 5 つの試料に対して励起子分子ビートの測定を行った。励起子分子ビートの振動成分から得られた結果を図 5.19 に示す。

励起子のエネルギー分裂 $\hbar\Delta_{XY}$ (図 5.19(a)) は、D 偏光励起による X 励起子と Y 励起子間の量子ビートから求めた値 (図 5.18(a)) と完全に一致していることが確認できる。図 5.19(b) から励起子分子束縛エネルギー $\hbar\Delta_B$ は 3 meV 程度のオーダーであることが分かる。これは微細構造分裂エネルギーよりも 1 桁大きな値であり、量子ビートとして現れる時間スケールが 1 桁短いことの原因である。また、励起子分子の束縛エネルギーは歪みに対して明確な依存性を示さないことが分かった。これに対して、束縛エネルギーの不均一広がりには図 5.19(c) に示すように格子不整合の増加とともに小さくなっている。ここで、励起子共鳴エネルギーを固定した条件で測定していることに注意する。励起パルスのエネルギーによって励起する励起子共鳴エネルギーの範囲が選択される。そのためこの不均一広がりの減少は、

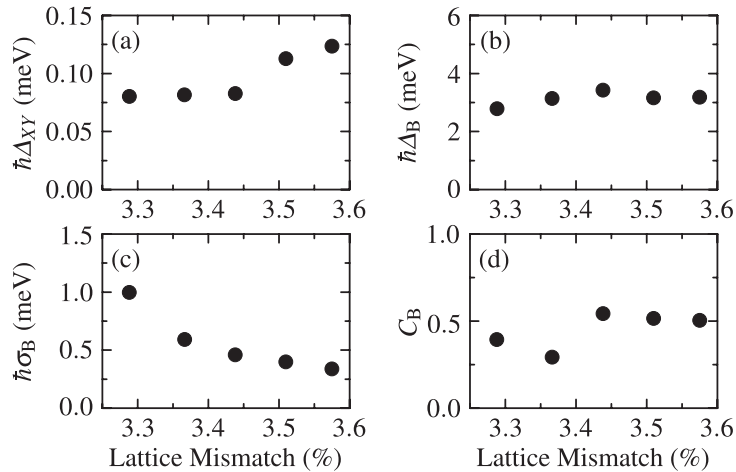


図 5.19: (a) 微細構造分裂エネルギー、(b) 励起子分子束縛エネルギー、(c) 束縛エネルギーの不均一広がり、(d) 励起子分子ビートの振幅のそれぞれに対する歪み依存性。X 偏光励起と Y 偏光励起での励起子分子ビートの測定結果から求めた。

励起子共鳴エネルギーから測った励起子分子束縛エネルギーは歪みとともに均一になることを表している。励起子分子ビートの振幅を表す C_B は 1.0 より小さい値になっていることが図 5.19(d) から分かる。 C_B が 1.0 よりも小さい理由には、励起した集団の量子ドットの中で励起子分子ビートに関与しないものが含まれている場合が考えられる。また、 C_B には励起子と励起子分子の双極子モーメントの比 $C = \mu_{XB}/\mu_{gX} = \mu_{YB}/\mu_{gY}$ が含まれている。 C は 1.0 よりもわずかに小さい値として報告されているように、 C_B を小さくする要因である [53, 84]。

5.6.3 四光波混合信号の励起偏光依存性の測定結果

上述の量子ビートの測定から、量子ドット中の励起子状態、励起子分子状態に対してエネルギー構造の歪み依存性を明らかにした。歪みによる励起子状態の変化として、光学特性にも変化が見られる。以下では、励起子状態への歪みの寄与を詳細に議論するために、2パルス励起四光波混合信号の励起偏光依存性を測定した。ここで第 1 と第 2 の励起パルスには互いに平行な直線偏光を用い、X 偏光から測った偏光の角度 θ に対する依存性を測定した。スペーサー層との格子不整合の大きさが異なる 5 つの試料に対する測定結果を図 5.20 に示す。測定は遅延時間 0.5 ps の条件で行った。

励起の直線偏光の角度に対して、信号強度は明確な光学的異方性を示している。信号強度は X 偏光 (0°) で最小となり、Y 偏光 (90°) で最大となる。この傾向は 5 つの試料すべてで観測された。この測定結果の最も注目すべき点は、X 偏光励起時の強度 I_X と Y 偏光励起時の強度 I_Y の比が 5 つの試料で異なる点である。 I_Y/I_X は試料 S1 から S5 にかけて、5.2 から 10.3 まで増加している。これは歪みの増加とともに光学的な異方性が增大していることを表している。

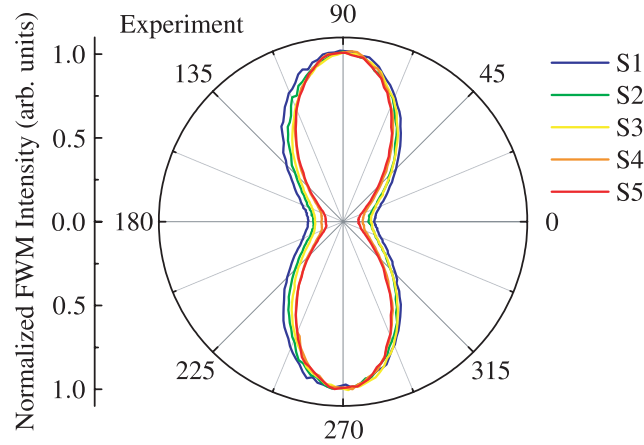


図 5.20: 遅延時間 0.5 ps における四光波混合信号の励起偏光依存性の測定結果。Y 偏光励起での信号強度で規格化を行った。

5.6.4 励起偏光依存性の理論的解析

測定で得られた異方的な信号強度を説明するために、X 励起子と Y 励起子の 2 状態に加えて励起子分子ビートの影響を考慮した励起偏光依存性の理論的な扱いを示す。角度 θ の直線偏光の電場は

$$E(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.158)$$

と表せる。測定は遅延時間 $\tau = 0.5$ ps で行ったため、X 励起子と Y 励起子間の量子ビートは強め合いの条件にあり、不均一広がりによる減衰の影響は十分に無視できる時間領域での測定になっている。そのため、微細構造分裂エネルギー $\hbar\Delta_{XY}$ と不均一広がり $\hbar\sigma_{XY}$ に対して、 $e^{-(\sigma_{XY}^2/4)\tau^2} e^{i\Delta_{XY}\tau} \simeq 1$ と扱える。微細構造分裂による量子ビートと励起子分子ビートを考慮した信号強度は次のようになる。

$$\begin{aligned} I(\tau, \theta) \propto & |\mu_{gX}|^8 \cos^2 \theta \left| 2 \left(\cos^2 \theta + A_{XY} \frac{|\mu_{gY}|^2}{|\mu_{gX}|^2} \sin^2 \theta \right) \right. \\ & \left. - C_B e^{i\Delta_B \tau} \left(\cos^2 \theta + \frac{\mu_{Yg}^2}{\mu_{Xg}^2} \sin^2 \theta \right) \right|^2 \\ & + |\mu_{gY}|^8 \sin^2 \theta \left| 2 \left(A_{XY} \frac{|\mu_{gX}|^2}{|\mu_{gY}|^2} \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \right) \right. \\ & \left. - C_B e^{i\Delta_B \tau} \left(\frac{\mu_{Xg}^2}{\mu_{Yg}^2} \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \right) \right|^2. \end{aligned} \quad (5.159)$$

ただし、双極子モーメントは以前と同様に以下のように定義している。

$$\mu_{gX} = \frac{1}{A_-} \left\{ I' - H' + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\}, \quad (5.160)$$

$$\mu_{gY} = \frac{1}{A_-} \left\{ I' + H' - \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right) \right\}. \quad (5.161)$$

ここで無次元の歪みパラメータは、「歪みによる価電子帯の混合エネルギー H 、 I 」と「hh 励起子と lh 励起子のエネルギー分裂 $\hbar\Delta_{hl}$ 」を用いて、 $H' = 2H/\hbar\Delta_{hl}$ 、 $I' = 2I/\hbar\Delta_{hl}$ 、 $S^2 = |H'|^2 + I'^2$ と表される。以前説明したように量子ドットの成長面での対称性から、歪み H は純虚数であり、歪み I は実数であることが分かっている。

5.6.5 歪みによる光学的異方性の数値計算

上記の理論式を用いて測定で得られた光学的異方性の解析を行う。光学的異方性について歪みパラメータ H' と I' の依存性を調べるために、いくつかのパラメータに対して計算を行った。

【歪みパラメータ I' の影響】

励起子に対する励起偏光依存性を調べるために、 $C_B = 0$ として励起子分子の寄与を除いた場合について計算を行う。まず $H' = 0$ の場合に対する計算から歪みパラメータ I' の影響を議論する。 $I' = \pm 0.4$ の場合を計算すると図 5.21 のようになる。ここで、測定結果に近い条件に対して計算を行うために $A_{XY} = 1$ を用いた。 $I' = -0.4$ の場合は $|\mu_{gX}| < |\mu_{gY}|$ となるため、 Y 偏光のときに最大値を持つ偏光依存性を示す (図 5.21(a))。 I' の符号を逆にすると、 X 偏光励起子と Y 偏光励起子で双極子モーメントの値が入れ替わるために、 X 偏光のときに最大値を持つ依存性に変わる (図 5.21(b))。測定結果は Y 偏光に最大値を持つ依存性であったので、 $I' < 0$ の場合に対応している。

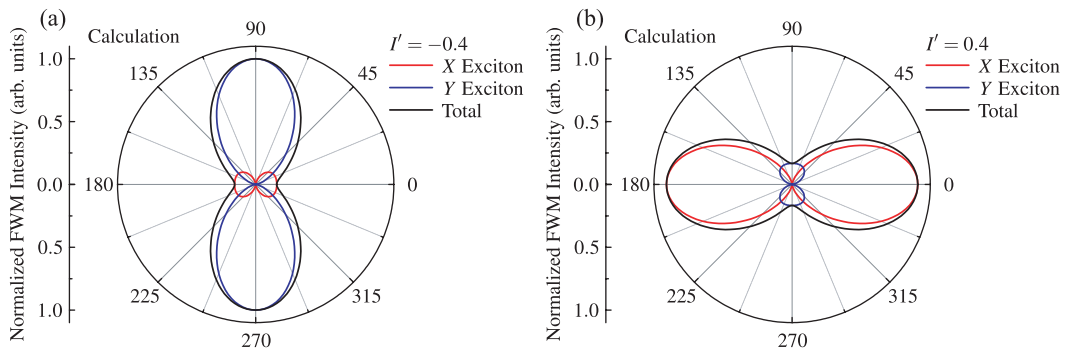


図 5.21: (a) $H' = 0$ 、 $I' = -0.4$ に対する励起偏光依存性の計算結果。 Y 偏光励起での信号強度で規格化を行った。(b) $H' = 0$ 、 $I' = 0.4$ に対する励起偏光依存性の計算結果。 X 偏光励起での信号強度で規格化を行った。赤線は X 励起子の強度、青線は Y 励起子の強度を表し、黒線はこれらの信号強度の和を表している。

$I' < 0$ の場合について、信号強度の I' 依存性を計算すると図 5.22 のようになる。 $I' = 0$ では歪みが生じていない場合として等方的な偏光依存性を示す。歪みを大きくしていくと、双極子モーメント $|\mu_{gX}|$ と $|\mu_{gY}|$ の差が大きくなり、図 5.22 のように Y 偏光のときに最大値を持つ偏光依存性に変化することが分かる。測定結果と同様の Y 偏光で強い信号強度を示す結果が得られたが、これは $H' = 0$ に対する計算結果であることに注意しなければならない。実際には H' はゼロではないため、次に示すように歪みパラメータ H' の影響を議論する必要がある。

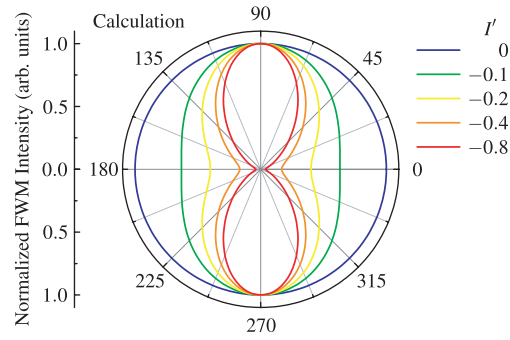


図 5.22: $H' = 0$ に対する励起偏光依存性の計算結果。歪みパラメータ I' が 0, -0.1 , -0.2 , -0.4 , -0.8 の場合について示した。Y 偏光励起での信号強度で規格化を行った。

【歪みパラメータ H' の影響】

$I' = -0.4$ の場合について、 H' の依存性を調べる。量子ドットの成長面での対称性の要請により、 H' は純虚数であることが分かっている。式 (5.160)、(5.161) を見ると分かるように、双極子モーメントの大きさ $|\mu_{gX}|$ と $|\mu_{gY}|$ は H'/i の符号に依らない。以下では $H'/i > 0$ について計算を行う。 H' の値を変化させたときの励起偏光依存性の結果を図 5.23(a) に示す。 H' の増加とともに、異方性が弱まる結果が得られた。これは X 励起子と Y 励起子の双極子モーメントを比べると、大きさの差が実部に現れるのに対して、虚部は同じ値を示すためである。双極子モーメントの大きさは、虚部の増加によって実部で現れる大きさの差が弱められるために図のような依存性を示すことが分かる。Y 偏光励起での信号強度 I_Y と X 偏光励起での信号強度 I_X の比を調べるために、 $|H'|$ を変数として I_Y/I_X の値を計算した。 $I' = -0.4$ の場合に対する計算結果を図 5.23(b) に示す。 $|H'|$ の値をゼロから増加させたとき、 $|I'|$ と同程度の値になるまではほとんど変化を示さない。しかし、それを上回ると徐々に異方性が弱められることが分かった。

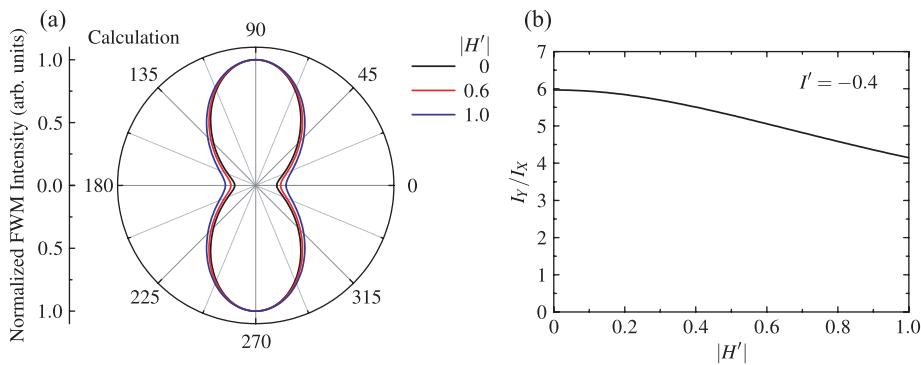


図 5.23: (a) $I' = -0.4$ に対する励起偏光依存性の計算結果。歪みパラメータ $|H'|$ が 0, 0.6, 1.0 の場合について示した。Y 偏光励起での信号強度で規格化を行った。(b) Y 偏光励起と X 偏光励起に対する信号強度の比率 I_Y/I_X 。 $I' = -0.4$ の場合について、 $|H'|$ に対する依存性を計算した。

【励起子分子の影響】

これまでの計算では $C_B = 0$ として励起子分子の効果を考慮していなかった。しかし、測定結果を精密に議論するには励起子分子の寄与を含めた信号の偏光依存性を考慮する必要が

ある。励起子分子の影響を考慮していない場合と考慮した場合の計算結果を図 5.24 に示す。歪みパラメータは $I' = -0.4$ 、 $|H'| = 0.2$ として計算を行った。ここで、測定結果に近い条件に対して計算を行うために励起子分子の影響には $C_B = 0.5$ 、 $\Delta_{B\tau} = \pi$ を用いた。励起子分子を考慮した場合は、 X 偏光と Y 偏光の間の角度（斜め偏光と呼ぶことにする）での信号強度がわずかに減少する。励起子による信号は X 偏光から Y 偏光にかけて単調に増加するが、励起子分子による信号は斜め偏光で強度が減少する。これら励起子の信号と励起子分子の信号を合わせたものが観測されるため、結果として斜め偏光での強度が減少した励起偏光依存性を示すことになる。斜め偏光で信号強度に変化が生じるため、測定結果を議論する場合は励起子分子の影響を考慮しなければならない。

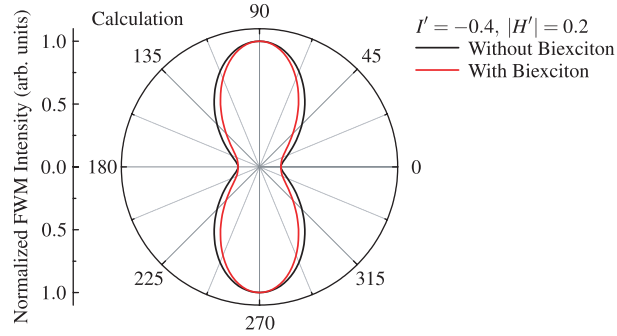


図 5.24: $I' = -0.4$ 、 $|H'| = 0.2$ に対する励起偏光依存性の計算結果。 Y 偏光励起での信号強度で規格化を行った。励起子分子の影響を考慮していない場合（Without Biexciton）と考慮した場合（With Biexciton）について計算結果を示した。

5.6.6 励起偏光依存性に対する測定結果と理論計算の比較

励起偏光依存性の理論的な扱いで説明した式を用いて、測定結果のフィッティングを行う。図 5.19 に示した量子ビートの解析結果から C_B と $\Delta_{B\tau}$ の値はすでに求められている。歪みパラメータ H' と I' についてこれまでは独立な変数として依存性を調べていたが、実際には独立な値を取らない。円偏光励起に対する励起子分子ビートの測定結果をもとに議論したように、 H' と I' は次の拘束条件を満たさなければならない。

$$\left\{ I'^2 - |H'|^2 - \frac{1}{3} \left(\sqrt{1 + S^2} - 1 \right)^2 \right\}^2 - 4I'^2 |H'|^2 = 0. \quad (5.162)$$

この拘束条件を用いることで、最終的にフィッティングにおける変動可能なパラメータは H' （または I' ）と A_{XY} の 2 つのパラメータのみになる。この 2 つのパラメータを用いたフィッティングの結果を図 5.25 に示す。計算結果は測定結果である図 5.20 を精度良く再現していることが分かる。フィッティングに用いたパラメータの値を図 5.26 に示す。図 5.26(a) と図 5.26(b) は歪みパラメータ H' と I' の値を示したものである。格子不整合の増加とともに歪みパラメータの大きさが増大していることが分かる。この結果は、スペーサー層の格子定数を変化させることによって、量子ドットに加わる歪みが確かに制御されていることを表している。また、フィッティング結果から $|H'| < |I'|$ となっていることが読み取れる。この結果から、 hh^+ 励起子（ hh^- 励起子）に lh^- 励起子（ lh^+ 励起子）を混合する歪み I の寄与が大

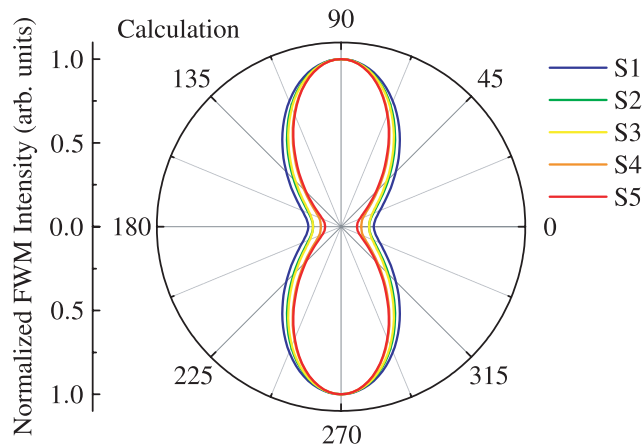


図 5.25: 遅延時間 0.5 ps における四光波混合信号の励起偏光依存性の計算結果。Y 偏光励起時の強度で規格化を行った。

きいことが分かった。この hh^+ 励起子 (hh^- 励起子) と lh^- 励起子 (lh^+ 励起子) の混合が強く起こる理由として、どちらも上向きスピン (下向きスピン) の正孔によって形成されていることが考えられる。また、 hh^+ 励起子 (hh^- 励起子) に lh^+ 励起子 (lh^- 励起子) を混合する歪み H も部分的に影響を与えていることが分かった。歪み H の影響は、円偏光励起において通常は励起されない励起子分子を励起するという特徴的な役割を担っている。

図 5.26(c) は XY 量子ビートの振幅を表している。5 つの試料で 1.0 に近い値を示していることが分かる。これは、励起した量子ドットのほぼすべてが量子ビートを引き起こしていることを意味している。完全に 1.0 に達していない理由として、荷電励起子の励起が考えられる。量子ドット中に 2 つの電子と 1 つの正孔が存在する状態は負の荷電励起子と呼ばれ、1 つの電子と 2 つの正孔が存在する状態は正の荷電励起子と呼ばれている。光励起によって奇数個の電荷を励起することはできないので、光励起前に初めから量子ドット内に 1 つの電荷が入っている場合に生成される。荷電励起子は電荷のペア (電子 2 つまたは正孔 2 つ) がスピンの閉殻を形成するため、微細構造分裂を示さない。つまり、荷電励起子が多数生成される場合は X 励起子と Y 励起子による量子ビートの振幅が減少する。量子ビートの振幅 A_{XY} と最大値 1.0 との差が荷電励起子の励起によるものと考えられる。図 5.26(c) を見ると荷電励起子の励起はほとんど起きていないことが分かる。欠陥や不純物の多い量子ドットでは荷電励起子が形成されるが、用いた試料ではほぼすべての量子ドットが量子ビートに寄与していることから、質の高い量子ドットであることが分かる。格子不整合の増加に伴う振幅 A_{XY} のわずかな減少から、荷電励起子の励起の変化を読み取ることができる。このわずかな減少傾向は図 5.18(c) に示す振幅の減少傾向と一致している。ただし図 5.18(c) は D 偏光励起での量子ビートの振幅であるので、 X 励起子と Y 励起子の双極子モーメントの大きさの違いも含まれた結果になっている。

図 5.26(d) は双極子モーメントの大きさをプロットしたものである。格子不整合の増加とともに $|\mu_{gY}|$ と $|\mu_{gX}|$ の差が増加していることが分かる。この X 励起子と Y 励起子の相対関係は測定結果 (図 5.20) と計算結果 (図 5.25) に示した光学的異方性の増大に対応した結果である。歪みに対する双極子モーメントの変化は、 Y 励起子では増加、 X 励起子は逆に減少を示すことが分かった。

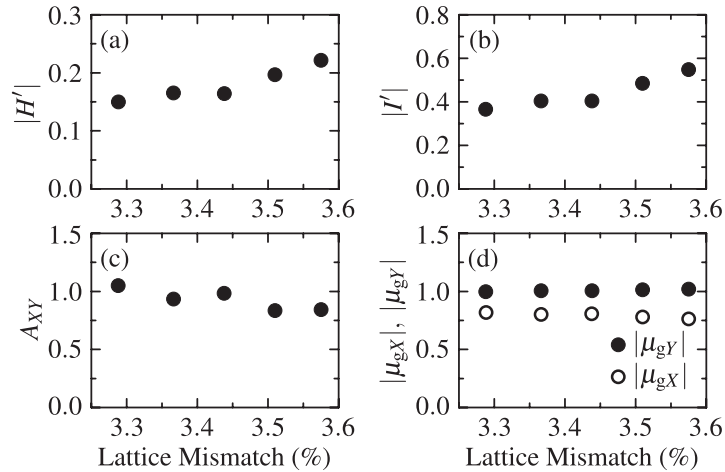


図 5.26: 励起偏光依存性のフィッティングに用いたパラメータ。(a) 歪みパラメータ $|H'|$ 、(b) 歪みパラメータ $|I'|$ 、(c) 量子ビートの振幅 A_{XY} 、(d) 双極子モーメントの大きさを示した。双極子モーメントの大きさは試料 S1 の $|\mu_{gY}|$ の値で規格化を行った。

5.6.7 励起子状態の歪みに対する特性

以上で議論した励起子状態の歪みに対する依存性についてまとめる。スペーサー層の格子定数が異なる 5 つの積層型の量子ドットを対象に四光波混合測定を行った。量子ドットとスペーサー層の格子不整合を 3.29 から 3.57% まで増加させることで、励起子の微細構造分裂エネルギーは 76 から 126 μeV まで変化することが分かった。励起子分子束縛エネルギーは歪みの大きさに対して明確な依存性を示さず、5 つの試料の平均値は 3.1 meV であった。直線偏光励起において励起偏光の角度依存性を測定した結果、信号強度は X 偏光で最小となり Y 偏光で最大になった。この信号強度の異方性は歪みの大きさが異なる 5 つの試料で連続的な変化を示した。励起偏光依存性の測定結果を数値計算によってフィッティングを行うことで、スペーサー層と量子ドットの格子不整合に対する歪みパラメータの変化を求めた。歪みパラメータの増加から、スペーサー層の格子定数を制御することで量子ドットに加わる歪みの大きさを正確に制御することができることを明らかにした。

5.7 六光波混合法を用いた InAs 量子ドットの励起子分子ビートの制御

四光波混合法によって観測された量子ビートをもとに、歪みに依存した励起子状態について理論的な扱いを定式化してきた。励起子分子の束縛エネルギーに対応した量子ビートである励起子分子ビートを実験的に観測したが、この量子ビートは時間とともに減衰を示していた。励起子分子を考慮した四光波混合の理論計算によって、この減衰は励起子分子束縛エネルギーの不均一広がりによって生じることを明らかにした。以下では六光波混合法を用いた励起子分子ビートの制御について議論し、減衰を制御した測定法の説明を行う。量子ドット中の励起子状態は X 励起子と Y 励起子の 2 状態存在するが、測定では Y 偏光の光を用いることで Y 励起子のみ励起するようにした。そのため解析では X 励起子を含まず、 Y 励起子と励起子分子に対して議論を行う。

5.7.1 六光波混合信号の方向

これまで2パルスまたは3パルスの四光波混合信号について議論を行ってきた。四光波混合信号は3次の非線形過程によって $2k_2 - k_1$ や $k_3 + k_2 - k_1$ の回折方向が決定されている。これに対して六光波混合信号は5次の非線形過程によって回折方向が決まる。5次の密度行列 $\rho^{(5)}$ を用いて、六光波混合信号を発生する分極 $P^{(5)}(t)$ は次のように書ける。ただし励起偏光は Y 偏光を考えているので、 X 励起子の励起はないものとする。量子ドット中の状態は基底状態 (g)、 Y 励起子状態 (Y)、励起子分子状態 (B) の3状態である。

$$\begin{aligned} P^{(5)}(t) + P^{(5)*}(t) &= \text{Tr}[\mu\rho^{(5)}(t)] = \sum_j \langle j|\mu\rho^{(5)}(t)|j\rangle = \sum_j \sum_k \mu_{jk}\rho_{kj}^{(5)}(t) \\ &= \left(\mu_{gY}\rho_{Yg}^{(5)}(t) + \mu_{YB}\rho_{BY}^{(5)}(t) \right) + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (5.163)$$

ここで、第2項目の c.c. は第1項目の複素共役を表している。

波数 k_1, k_2, k_3 を持つ第1、第2、第3の励起パルスによって生成される $2k_3 - 2k_2 + k_1$ 方向の六光波混合信号について考察する。この方向の信号は $2k_2 - k_1$ 方向に回折される四光波混合信号が波数 k_3 のパルスによってさらに回折された信号である。そのため、まず $2k_2 - k_1$ の波数を持つ3次の密度行列について、密度行列が励起パルスによって変化する順番をまとめる。四光波混合信号の理論式で説明したように、密度行列の変化は次のようになる。ここで、 ij ($i, j = g, Y, B$) は密度行列の ρ_{ij} 成分を表し、矢印の前後は励起パルスの入射前と入射後の状態を表している。矢印は左から順に第1、第2、第3の励起電場による遷移を意味する。各経路の右側には、光学遷移で用いるハミルトニアン of 行列要素を積の形で表した。

$$gg \rightarrow gY \rightarrow gg \rightarrow Yg, \quad (\mu_{gY}E_1^*)(\mu_{Yg}E_2)(\mu_{Yg}E_2), \quad (5.164)$$

$$gg \rightarrow gY \rightarrow YY \rightarrow Yg, \quad (\mu_{gY}E_1^*)(\mu_{Yg}E_2)(\mu_{Yg}E_2), \quad (5.165)$$

$$gg \rightarrow gY \rightarrow YY \rightarrow BY, \quad (\mu_{gY}E_1^*)(\mu_{Yg}E_2)(\mu_{BY}E_2). \quad (5.166)$$

この3次の密度行列 $\rho_{Yg}^{(3)}$ と $\rho_{BY}^{(3)}$ にさらに電場による遷移が2回起こったものが5次の密度行列である。波数 k_3 の第3励起パルスを入射したとき、 $-2k_3 + 2k_2 - k_1$ の波数を持つ5次の分極は次のようになる。ただし、左端の状態は上記の経路によって作られた3次の密度行列であり、 Yg は $\rho_{Yg}^{(3)}$ を表し、 BY は $\rho_{BY}^{(3)}$ を表している。

$$Yg \rightarrow gg \rightarrow gY, \quad (\mu_{gY}E_3^*)(\mu_{gY}E_3^*), \quad (5.167)$$

$$Yg \rightarrow YY \rightarrow gY, \quad (\mu_{gY}E_3^*)(\mu_{gY}E_3^*), \quad (5.168)$$

$$Yg \rightarrow YY \rightarrow YB, \quad (\mu_{gY}E_3^*)(\mu_{YB}E_3^*), \quad (5.169)$$

$$BY \rightarrow YY \rightarrow gY, \quad (\mu_{YB}E_3^*)(\mu_{gY}E_3^*), \quad (5.170)$$

$$BY \rightarrow YY \rightarrow YB, \quad (\mu_{YB}E_3^*)(\mu_{YB}E_3^*), \quad (5.171)$$

$$BY \rightarrow BB \rightarrow YB, \quad (\mu_{YB}E_3^*)(\mu_{YB}E_3^*). \quad (5.172)$$

以上の遷移経路によって5次の密度行列 $\rho_{gY}^{(5)}$ と $\rho_{YB}^{(5)}$ が形成される。第1と第2の励起パルスにより $2k_2 - k_1$ 方向に回折された信号は $P^{(2k_2-k_1)} \propto e^{i(2k_2-k_1)r} e^{-i\omega t}$ であり、この分極が第3励起パルスによって回折される信号は $P^{(-2k_3+2k_2-k_1)} \propto e^{i(-2k_3+2k_2-k_1)r} e^{i\omega t}$ である。励起パルスの進行方向は $e^{i(kr-\omega t)}$ を正に取っていたので、六光波混合信号の方向も $e^{-i\omega t}$ に対

応する方向で定義する必要がある。よって、六光波混合信号は複素共役成分を考えることで $P^{(2k_3-2k_2+k_1)} \propto e^{i(2k_3-2k_2+k_1)r} e^{-i\omega t}$ であることが分かる。これは六光波混合信号の方向が $2k_3 - 2k_2 + k_1$ 方向であることを表している。 $2k_2 - k_1$ 方向の四光波混合信号との対応を明確にするために、以下では $P^{(-2k_3+2k_2-k_1)}$ を計算する。実際に観測される方向は $2k_3 - 2k_2 + k_1$ 方向であることに注意する。

5.7.2 3準位モデルによる六光波混合信号の解析

六光波混合信号は5次の非線形効果である。四光波混合信号では密度行列の3次まで計算したが、ここではさらに5次まで密度行列成分を求める必要がある。基底状態、励起子状態、励起子分子状態の3準位について密度行列を計算する。 Y 偏光励起の条件なので励起子分子ビートの周波数は、励起子分子束縛エネルギー $\hbar\Delta_B$ と励起子状態の微細構造分裂エネルギー $\hbar\Delta_{XY}$ を用いて、 $\Delta_B + \Delta_{XY}$ と表せた。以下の解析では Y 偏光励起に制限しているので X 励起子の励起は生じない。煩雑さを避けるために、 $\Delta_B + \Delta_{XY}$ を改めて Δ_B と定義して扱う。 X 励起子の現れない3準位モデルによって解析を行うため、 (g, Y, B) を (g, e, b) として計算を行う。

3次の密度行列で、 $2k_2 - k_1$ 方向の成分は以下のように計算されていた。

$$\begin{aligned} \rho_{eg}^{(3)} &= \Theta(t-t_2)\Theta(t_2-t_2)\Theta(t_2-t_1) \exp[i(2k_2-k_1)r] \exp[-i\omega_0(t-2t_2+t_1)] \\ &\quad \times 2 \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_1 \right) \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right], \end{aligned} \quad (5.173)$$

$$\begin{aligned} \rho_{be}^{(3)} &= \Theta(t-t_2)\Theta(t_2-t_2)\Theta(t_2-t_1) \exp[i(2k_2-k_1)r] \exp[-i\omega_0(t-2t_2+t_1)] \\ &\quad \times (-1) \left(\frac{i\mu_{be}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_1 \right) \exp[-i(-\Delta_B)(t-t_2)] \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_{2be}}(t-t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2-t_1)\right]. \end{aligned} \quad (5.174)$$

この3次の密度行列をもとに六光波混合信号の理論式を考察する。

上述の3次の密度行列にさらに2回電場を作用させることで5次の項、つまり六光波混合信号の結果を得ることができる。4次の密度行列と運動方程式は次のようになる。 $\rho_{gg}^{(4)} + \rho_{ee}^{(4)} + \rho_{bb}^{(4)} = 0$ から、 $\rho_{gg}^{(4)} = -\rho_{ee}^{(4)} - \rho_{bb}^{(4)}$ である。

$$\rho^{(4)} = \begin{pmatrix} \rho_{gg}^{(4)} & 0 & \rho_{gb}^{(4)} \\ 0 & \rho_{ee}^{(4)} & 0 \\ \rho_{bg}^{(4)} & 0 & \rho_{bb}^{(4)} \end{pmatrix}, \quad (5.175)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{gg}^{(4)} = -\frac{i}{\hbar} (H_{ge} \rho_{eg}^{(3)} - \rho_{ge}^{(3)} H_{eg}) + \frac{1}{T_1} \rho_{ee}^{(4)}, \quad (5.176)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ee}^{(4)} = -\frac{i}{\hbar} (H_{eg} \rho_{ge}^{(3)} - \rho_{eg}^{(3)} H_{ge} + H_{eb} \rho_{be}^{(3)} - \rho_{eb}^{(3)} H_{be}) - \frac{1}{T_1} \rho_{ee}^{(4)} + \frac{1}{T_{1b}} \rho_{bb}^{(4)}, \quad (5.177)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{bb}^{(4)} = -\frac{i}{\hbar}(H_{be}\rho_{eb}^{(3)} - \rho_{be}^{(3)}H_{eb}) - \frac{1}{T_{1b}}\rho_{bb}^{(4)}, \quad (5.178)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{bg}^{(4)} = -\frac{i}{\hbar}(H_{be}\rho_{eg}^{(3)} - \rho_{be}^{(3)}H_{eg}) - i(2\omega_0 - \Delta_B)\rho_{bg}^{(4)} - \frac{1}{T_{2bg}}\rho_{bg}^{(4)}. \quad (5.179)$$

3 次の密度行列 $\rho_{eg}^{(3)}$ 、 $\rho_{be}^{(3)}$ を $2k_2 - k_1$ 方向の成分に制限すると、4 次の密度行列で $-k_4 + 2k_2 - k_1$ 方向の成分を取り出すと以下ようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{gg}^{(4)} = -\frac{i}{\hbar}H_{ge}\rho_{eg}^{(3)} + \frac{1}{T_1}\rho_{ee}^{(4)}, \quad (5.180)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ee}^{(4)} = -\frac{i}{\hbar}(-\rho_{eg}^{(3)}H_{ge} + H_{eb}\rho_{be}^{(3)}) - \frac{1}{T_1}\rho_{ee}^{(4)} + \frac{1}{T_{1b}}\rho_{bb}^{(4)}, \quad (5.181)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{bb}^{(4)} = -\frac{i}{\hbar}(-\rho_{be}^{(3)}H_{eb}) - \frac{1}{T_{1b}}\rho_{bb}^{(4)}, \quad (5.182)$$

$$\rho_{bg}^{(4)} = 0. \quad (5.183)$$

これらを計算すると4 次の成分は次のようになる。注目している六光波混合信号では、3 次から4 次への遷移と4 次から5 次への遷移が同時刻に起きるので、 T_1 と T_{1b} によるエネルギー緩和は生じない。

$$\rho_{gg}^{(4)} = \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar}a_4\right)\Theta(t-t_4)\exp[i(-k_4)r]\rho_{eg}^{(3)}(t_4), \quad (5.184)$$

$$\rho_{ee}^{(4)} = -\rho_{gg}^{(4)} - \rho_{bb}^{(4)}, \quad (5.185)$$

$$\rho_{bb}^{(4)} = (-1)\left(\frac{i\mu_{eb}}{\hbar}a_4\right)\Theta(t-t_4)\exp[i(-k_4)r]\rho_{be}^{(3)}(t_4), \quad (5.186)$$

$$\rho_{bg}^{(4)} = 0. \quad (5.187)$$

5 次の密度行列と運動方程式は次のようになる。

$$\rho^{(5)} = \begin{pmatrix} 0 & \rho_{ge}^{(5)} & 0 \\ \rho_{eg}^{(5)} & 0 & \rho_{eb}^{(5)} \\ 0 & \rho_{be}^{(5)} & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.188)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ge}^{(5)} = -\frac{i}{\hbar}(H_{ge}\rho_{ee}^{(4)} - \rho_{gg}^{(4)}H_{ge} - \rho_{gb}^{(4)}H_{be}) + i\omega_0\rho_{ge}^{(5)} - \frac{1}{T_2}\rho_{ge}^{(5)}, \quad (5.189)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{eb}^{(5)} = -\frac{i}{\hbar}(H_{eg}\rho_{gb}^{(4)} - \rho_{ee}^{(4)}H_{eb} + H_{eb}\rho_{bb}^{(4)}) + i(\omega_0 - \Delta_B)\rho_{eb}^{(5)} - \frac{1}{T_{2be}}\rho_{eb}^{(5)}. \quad (5.190)$$

5 次の密度行列で $-2k_3 + 2k_2 - k_1$ 方向の成分を取り出すと以下の式になる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ge}^{(5)} = -\frac{i}{\hbar}H_{ge}(-2\rho_{gg}^{(4)} - \rho_{bb}^{(4)}) + i\omega_0\rho_{ge}^{(5)} - \frac{1}{T_2}\rho_{ge}^{(5)}, \quad (5.191)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{eb}^{(5)} = -\frac{i}{\hbar}H_{eb}(\rho_{gg}^{(4)} + 2\rho_{bb}^{(4)}) + i(\omega_0 - \Delta_B)\rho_{eb}^{(5)} - \frac{1}{T_{2be}}\rho_{eb}^{(5)}. \quad (5.192)$$

これらを計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \rho_{ge}^{(5)} &= \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_5 \right) \Theta(t - t_5) \exp[i(-k_5)r] \exp[i\omega_0(t - t_5)] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t - t_5)\right] \\ &\times \left(-2\rho_{gg}^{(4)}(t_5) - \rho_{bb}^{(4)}(t_5) \right), \end{aligned} \quad (5.193)$$

$$\begin{aligned} \rho_{eb}^{(5)} &= \left(\frac{i\mu_{eb}}{\hbar} a_5 \right) \Theta(t - t_5) \exp[i(-k_5)r] \exp[i(\omega_0 - \Delta_B)(t - t_5)] \exp\left[-\frac{1}{T_{2be}}(t - t_5)\right] \\ &\times \left(\rho_{gg}^{(4)}(t_5) + 2\rho_{bb}^{(4)}(t_5) \right). \end{aligned} \quad (5.194)$$

第4と第5励起パルスを時刻 t_3 に k_3 方向から励起した成分を計算することで、 $\exp[i(-2k_3 + 2k_2 - k_1)r]$ に比例する密度行列を計算できる。これらの分極は $\exp[-i(kr - \omega t)]$ のように $+i\omega t$ の成分である。これまでと同様に $-i\omega t$ の成分を基準に考えると、これらの分極は $2k_3 - 2k_2 + k_1$ 方向に伝播する光である。 $\rho_{ge}^{(5)}$ 、 $\rho_{eb}^{(5)}$ の複素共役を取ることで、最終的な結果は次のようになる。

$$\begin{aligned} \rho_{eg}^{(5)}(t) &= \Theta(t - t_3)\Theta(t_3 - t_3)\Theta(t_3 - t_2)\Theta(t_2 - t_2)\Theta(t_2 - t_1) \exp[i(2k_3 - 2k_2 + k_1)r] \\ &\times \exp[-i\omega_0(t - 2t_3 + 2t_2 - t_1)] \\ &\times \left\{ 4 \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_1 \right) \right. \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t - t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_3 - t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2 - t_1)\right] \\ &\quad + \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{be}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{eb}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_1 \right) \\ &\quad \times \exp[i(-\Delta_B)(t_3 - t_2)] \\ &\quad \left. \times \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t - t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_{2be}}(t_3 - t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2 - t_1)\right] \right\}, \end{aligned} \quad (5.195)$$

$$\begin{aligned} \rho_{be}^{(5)}(t) &= \Theta(t - t_3)\Theta(t_3 - t_3)\Theta(t_3 - t_2)\Theta(t_2 - t_2)\Theta(t_2 - t_1) \exp[i(2k_3 - 2k_2 + k_1)r] \\ &\times \exp[-i\omega_0(t - 2t_3 + 2t_2 - t_1)] \\ &\times \left\{ (-1) \cdot 2 \left(\frac{i\mu_{be}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_1 \right) \right. \\ &\quad \times \exp[i\Delta_B(t - t_3)] \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{1}{T_{2be}}(t - t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_3 - t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2 - t_1)\right] \\ &\quad + (-1) \cdot 2 \left(\frac{i\mu_{be}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{be}}{\hbar} a_3 \right) \left(\frac{i\mu_{eb}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_2 \right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_1 \right) \\ &\quad \times \exp[i\Delta_B(t - 2t_3 + t_2)] \\ &\quad \left. \times \exp\left[-\frac{1}{T_{2be}}(t - t_3)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_{2be}}(t_3 - t_2)\right] \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t_2 - t_1)\right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.196)$$

均一系では5次の分極は $P(t) = \mu_{ge}\rho_{eg}^{(5)}(t) + \mu_{eb}\rho_{be}^{(5)}(t)$ と表される。3次の分極と同様に不均一広がりを考慮すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
& P_{\text{inhomo}}(t) \\
&= \Theta(t-t_3)\Theta(t_3-t_2)\Theta(t_2-t_1) \exp[i(2k_3-2k_2+k_1)r] \\
&\times A e^{-(\sigma^2/4)(t-2t_3+2t_2-t_1)^2} \exp[-i\omega_0(t-2t_3+2t_2-t_1)] \\
&\times \left(\frac{i\mu_{ge}\mu_{eg}}{\hbar} a_3\right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_3\right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_2\right) \left(\frac{i\mu_{ge}}{\hbar} a_2\right) \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} a_1\right) \exp\left[-\frac{1}{T_2}(t-t_1)\right] \\
&\times \left\{ 4 + \left|\frac{\mu_{eb}}{\mu_{ge}}\right|^2 A_B e^{-(\sigma_B^2/4)(t_3-t_2)^2} e^{i(-\Delta_B)(t_3-t_2)} e^{-(1/T_{2be}-1/T_2)(t_3-t_2)} \right. \\
&\quad + (-2) \left|\frac{\mu_{eb}}{\mu_{ge}}\right|^2 A_B e^{-(\sigma_B^2/4)(t-t_3)^2} e^{i\Delta_B(t-t_3)} e^{-(1/T_{2be}-1/T_2)(t-t_3)} \\
&\quad \left. + (-2) \left|\frac{\mu_{eb}}{\mu_{ge}}\right|^4 A_B e^{-(\sigma_B^2/4)(t-2t_3+2t_2)^2} e^{i\Delta_B(t-2t_3+2t_2)} e^{-(1/T_{2be}-1/T_2)(t-t_2)} \right\}. \quad (5.197)
\end{aligned}$$

ここで3次の分極に対する計算と同様に、励起子エネルギーと励起子分子束縛エネルギーの不均一広がりには、ガウス関数の分布関数として $g(\omega) = (A/\sqrt{\pi}\sigma)e^{-(\omega-\omega_0)^2/\sigma^2}$ と $g_B(\omega) = (A_B/\sqrt{\pi}\sigma_B)e^{-(\omega-\Delta_B)^2/\sigma_B^2}$ を用いた。Aは励起子共鳴エネルギーに対する分布関数の積分強度であり、分布の中心周波数を改めて ω_0 とした。σは分布の広がり幅である。励起子分子束縛エネルギーの分布についても同様に定義した。ただし、 $\hbar\Delta_B$ は微細構造分裂エネルギー $\hbar\Delta_{XY}$ の値を含んだものを改めて $\hbar\Delta_B$ と定義していることに注意する。

励起子エネルギーの不均一広がりが励起パルスと同程度まで広いので、 $e^{-(\sigma^2/4)(t-2t_3+2t_2-t_1)^2}$ は $\delta(t-2t_3+2t_2-t_1)$ と扱える。 $\tau_{32} = t_3 - t_2$ 、 $\tau_{21} = t_2 - t_1$ とすると、信号強度の遅延時間依存性は次のように書ける。

$$\begin{aligned}
I_{2k_3-2k_2+k_1}(\tau_{32}, \tau_{21}) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt |P_{\text{inhomo}}(t)|^2 \\
&\propto \Theta(\tau_{32} - \tau_{21})\Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21}) |\mu_{ge}|^{12} \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{32}\right] \\
&\times \left| 4 + \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B \exp[i(-\Delta_B)\tau_{32}] \exp[-(\sigma_B^2/4)\tau_{32}^2] \right. \\
&\quad + (-2) \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B \exp[i\Delta_B(\tau_{32} - \tau_{21})] \exp[-(\sigma_B^2/4)(\tau_{32} - \tau_{21})^2] \\
&\quad \left. + (-2) \frac{|\mu_{eb}|^4}{|\mu_{ge}|^4} A_B \exp[i(-\Delta_B)\tau_{21}] \exp[-(\sigma_B^2/4)\tau_{21}^2] \right|^2. \quad (5.198)
\end{aligned}$$

ここで、 T_2 と T_{2be} の差は Δ_B の不均一広がりによるビートの減衰と比べて十分に小さいと仮定した。フォトンエコー信号が $t = 2\tau_{32} + t_1$ に発生するため、位相緩和は $\exp[-4\tau_{32}/T_2]$ に比例する。

5.7.3 六光波混合信号の励起子分子ビート

【四光波混合信号と六光波混合信号の励起子分子ビート】

上述の議論によって六光波混合信号について遅延時間 τ_{21} と τ_{32} に対する理論式が導出された。以下ではこれらの遅延時間と励起子分子ビートの関係を議論する。比較のために、まず $2k_2 - k_1$ 方向の四光波混合信号での励起子分子ビートを説明する。2パルス励起の四光波混合信号は

$$I_{2k_2 - k_1}(\tau_{21}) \propto \Theta(\tau_{21}) |\mu_{ge}|^8 \exp\left[-\frac{4}{T_2} \tau_{21}\right] \left| 2 - \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B e^{-(\sigma_B^2/4)\tau_{21}^2} e^{i\Delta_B \tau_{21}} \right|^2, \quad (5.199)$$

と表せた。実際の測定結果を図 5.27 に示す。図 5.27(a) から分かるように、 $2k_2 - k_1$ 方向の四光波混合信号は位相緩和の初期である $\tau_{21} \ll 2/\sigma_B$ の時間領域にのみ、励起子分子ビートが観測される。図 5.27(b) は緩和初期を表し、図 5.27(c) は緩和が進行した後の結果である。緩和初期に見られた励起子分子ビートは図 5.27(c) の時間領域では完全に消えていることが分かる。この減衰は励起子分子束縛エネルギーの不均一広がり $\hbar\sigma_B$ の存在によって生じている。

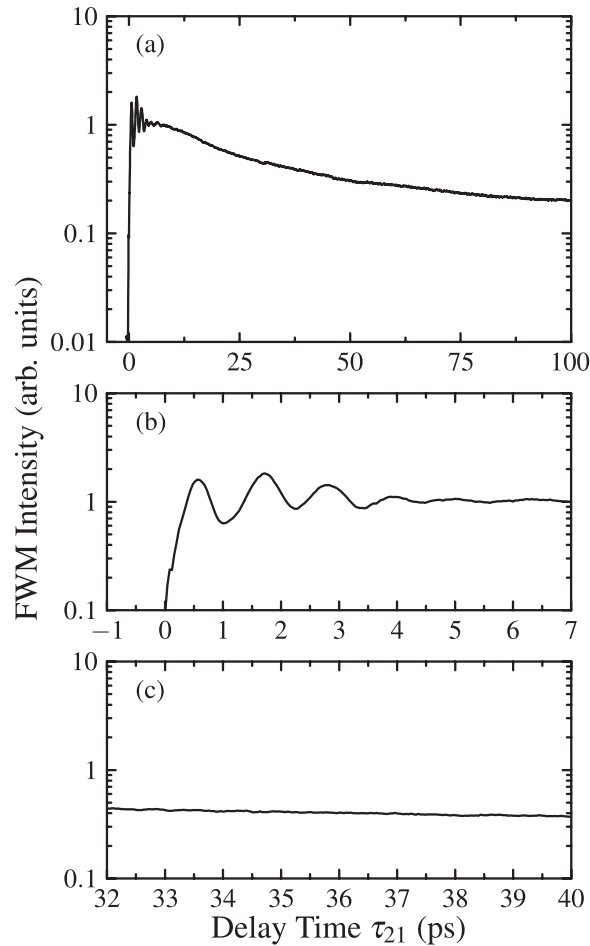


図 5.27: 四光波混合信号での励起子分子ビート。遅延時間は (a) 0 ps から 100 ps、(b) 0 ps から 7 ps、(c) 32 ps から 40 ps の結果を示した。

$2k_3 - 2k_2 + k_1$ 方向の六光波混合信号でも、位相緩和の初期に励起子分子ビートが観測される。六光波混合信号の位相緩和は $\exp[-4\tau_{32}/T_2]$ と表されることから、四光波混合信号での遅延時間 τ_{21} に対応する遅延時間は τ_{32} であることが分かる。 $\tau_{21} = 0$ の場合の六光波混合信号は次のように表される。

$$\begin{aligned}
I_{2k_3-2k_2+k_1}(\tau_{32}, 0) \propto & \Theta(\tau_{32})|\mu_{ge}|^{12} \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{32}\right] \\
& \times \left| 4 + \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B \exp[i(-\Delta_B)\tau_{32}] \exp[-(\sigma_B^2/4)\tau_{32}^2] \right. \\
& \quad + (-2) \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B \exp[i\Delta_B\tau_{32}] \exp[-(\sigma_B^2/4)\tau_{32}^2] \\
& \quad \left. + (-2) \frac{|\mu_{eb}|^4}{|\mu_{ge}|^4} A_B \right|^2. \tag{5.200}
\end{aligned}$$

位相緩和の初期に、 $\tau_{32} \ll 2/\sigma_B$ の時間領域でのみ励起子分子ビートが現れる。実際の測定結果を図 5.28 に示す。四光波混合信号と同様に、6 ps 以内の時間でしか励起子分子ビートが観測されないことが分かる。図 5.28(b) の黒線は緩和が進んだ領域での結果である。 $\tau_{21} = 0$ の条件では τ_{32} が大きな値になると励起子分子ビートは減衰してしまう。

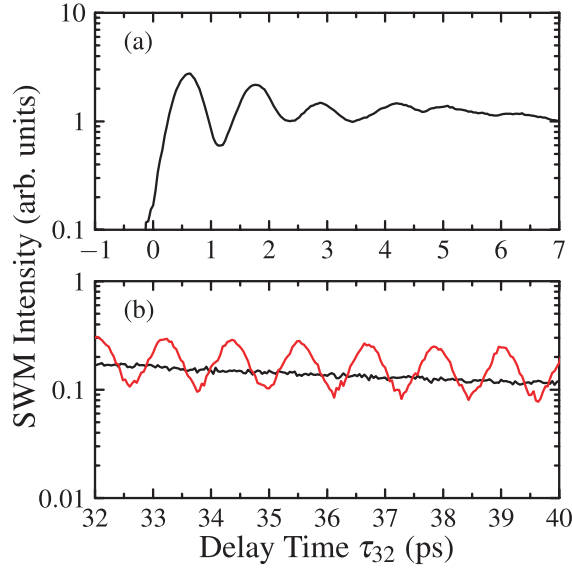


図 5.28: 六光波混合信号での励起子分子ビート。遅延時間は (a) 0 ps から 7 ps、(b) 32 ps から 40 ps の結果を示した。黒線は $\tau_{21} = 0$ の条件で測定したものであり、赤線は $\tau_{21} \neq 0$ の条件で励起子分子ビートの制御を行ったものである。

これに対して、 $\tau_{21} \neq 0$ では励起子分子ビートを再生できる条件が現れる。励起子分子ビートが観測されなかった $2/\sigma_B \ll \tau_{21}, \tau_{32}$ の時間領域について考える。この時間領域での六光波混合信号は次のようになる。

$$\begin{aligned}
I_{2k_3-2k_2+k_1}(\tau_{32}, \tau_{21}) \propto & \Theta(\tau_{32} - \tau_{21})\Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21})|\mu_{ge}|^{12} \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{32}\right] \\
& \times \left| 2 - \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B e^{i\Delta_B(\tau_{32}-\tau_{21})} e^{-(\sigma_B^2/4)(\tau_{32}-\tau_{21})^2} \right|^2. \tag{5.201}
\end{aligned}$$

階段関数 $\Theta(\tau_{32} - \tau_{21})$ が示すように六光波混合信号が現れるのは $\tau_{21} \leq \tau_{32}$ の範囲である。この式から励起子分子ビートの振動項が $\exp[-(\sigma_B^2/4)(\tau_{32} - \tau_{21})^2]$ の因子を持つことが分かる。先程は $\tau_{21} = 0$ に固定していたが、 $\tau_{21} \neq 0$ の場合は τ_{21} を τ_{32} まで近づけたときに励起子分子ビートが再び現れることを表している。

四光波混合信号では遅延時間として変化できるものが τ_{21} のみであり、励起子分子ビートの減衰を制御することができなかった。しかし、六光波混合信号では τ_{21} を制御することで、減衰を抑制して励起子分子ビートを測定することができる。

【六光波混合による励起子分子ビートの制御】

長い遅延時間において励起子分子ビートを再生する測定方法について具体的に議論を行う。励起子分子ビートは減衰によって 6 ps 程度で消えるのに対し、Y 偏光励起における励起子分子ビートの周期は 1.17 ps である。そのため、1 周期の範囲ではビートの減衰は十分に無視できる。減衰を抑制した測定法として以下の条件を考察する。

$$\left(\frac{1}{2} + n\right)T_B \leq \tau_{32} < \left(\frac{3}{2} + n\right)T_B \text{ の場合 } \tau_{21} = nT_B \text{ とする。} \quad (5.202)$$

ここで、 n は整数、 $T_B = 2\pi/\Delta_B$ は励起子分子ビートの周期を表している。この条件は $\tau_{32} = \tau_{21} + \tau$ となる τ を $T_B/2 \leq \tau < 3T_B/2$ の範囲に制限する条件である。 τ の時間範囲では $(\sigma_B^2/4)\tau^2 \ll 1$ となるのでビートの減衰を無視することができる。この条件を六光波混合信号の式に代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned} I_{2k_3-2k_2+k_1}(\tau_{32}, \tau_{21}) &\propto \Theta(\tau_{32} - \tau_{21})\Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21})|\mu_{ge}|^{12} \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{32}\right] \\ &\quad \times \left|2 - \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2}A_B e^{i\Delta_B\tau_{32}} e^{-in\Delta_B T_B} e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2}\right|^2 \\ &\simeq \Theta(\tau_{32} - \tau_{21})\Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21})|\mu_{ge}|^{12} \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{32}\right] \\ &\quad \times \left|2 - \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2}A_B e^{i\Delta_B\tau_{32}}\right|^2. \end{aligned} \quad (5.203)$$

このように、 τ_{32} に応じて τ_{21} を変化させることで減衰を抑制して励起子分子ビートを測定することができる。実際の測定結果を図 5.28(b) の赤線で示す。黒線は通常の $\tau_{21} = 0$ の条件であり、この時間領域では励起子分子ビートは全く観測できない。 τ_{21} を制御した条件で測定を行うことで、 $\tau_{21} = 0$ の条件では全く観測できなかった時間領域で減衰しない励起子分子ビートを観測することができた。

【励起子分子ビートの初期位相制御】

励起子分子ビートの減衰を抑制した制御法をさらに発展させたものとして、励起子分子ビートの初期位相の制御法について説明する。 τ_{32} に対する τ_{21} の条件として以下の条件を考える。

$$\left(\frac{1}{2} + n\right)T_B + \frac{\theta_i}{\Delta_B} \leq \tau_{32} < \left(\frac{3}{2} + n\right)T_B + \frac{\theta_i}{\Delta_B} \text{ の場合 } \tau_{21} = nT_B + \frac{\theta_i}{\Delta_B} \text{ とする。} \quad (5.204)$$

この条件は先程と同様に、 $\tau_{32} = \tau_{21} + \tau$ となる τ を $T_B/2 \leq \tau < 3T_B/2$ の範囲に制限する条件である。 τ は $(\sigma_B^2/4)\tau^2 \ll 1$ の時間範囲に制限されるので減衰を無視することができる。この条件を六光波混合信号の式に代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
I_{2k_3-2k_2+k_1}(\tau_{32}, \tau_{21}) &\propto \Theta(\tau_{32} - \tau_{21})\Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21})|\mu_{ge}|^{12} \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{32}\right] \\
&\times \left|2 - \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B e^{i\Delta_B \tau_{32}} e^{-i(n\Delta_B T_B + \theta_i)} e^{-(\sigma_B^2/4)\tau^2}\right|^2 \\
&\simeq \Theta(\tau_{32} - \tau_{21})\Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21})|\mu_{ge}|^{12} \exp\left[-\frac{4}{T_2}\tau_{32}\right] \\
&\times \left|2 - \frac{|\mu_{eb}|^2}{|\mu_{ge}|^2} A_B e^{i\Delta_B \tau_{32}} e^{-i\theta_i}\right|^2. \tag{5.205}
\end{aligned}$$

励起子分子ビートの初期位相は θ_i によって変化することが分かる。四光波混合信号では、負の干渉 ($\theta_i = 0$) から始まる励起子分子ビートしか観測できなかった。六光波混合信号では、上述の測定条件を選択することで励起子分子ビートの初期位相を変化させることができる。

初期位相 θ_i を制御して測定した六光波混合信号の実験結果を図 5.29 に示す。初期位相 θ_i が $\theta_i = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4$ に対応する場合について測定を行った。比較のために、励起子分子ビートが現れない $\tau_{21} = 0$ の結果を黒線で示した。位相が $\pi/4$ ずつ正確に変化していることから、理論的に予想した初期位相の制御と一致した実験結果が得られていることが分かる。この初期位相の制御法で重要な点は、六光波混合信号の発生時刻 $2\tau_{32}$ が τ_{21} に依らない点である。つまり初期位相を制御するために τ_{21} が異なる値になっても、 τ_{32} が固定されていれば同じ発生時刻に信号が現れる。この制御法では τ_{21} を変えることで、同じ発生時刻のフォトンエコー信号の強度を自在に変化させることができる。

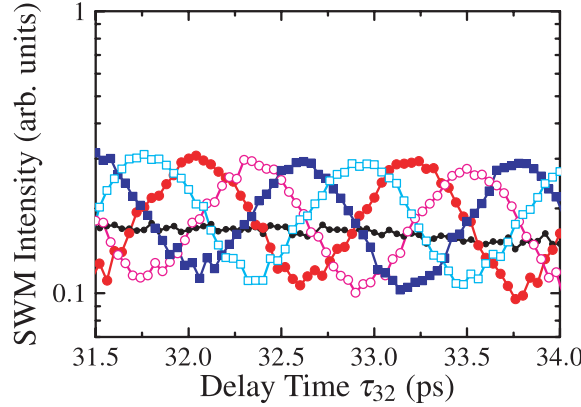


図 5.29: 励起子分子ビートの初期位相の制御。赤色、赤紫色、青色、水色のプロットはそれぞれ励起子分子ビートの初期位相 θ_i を $\theta_i = 0, \pi/4, \pi/2, 3\pi/4$ として測定した結果である。黒線は $\tau_{21} = 0$ での測定結果である。

5.8 InAs 量子ドットの位相緩和の非マルコフ時間領域

これまで位相緩和を緩和時間 T_2 による指数減衰として現象論的に導入していた。この指数減衰の扱いが成り立つ時間領域はマルコフ時間領域と呼ばれている。しかし、緩和の初期

過程では指数減衰では表せない緩和形状を示す。この時間領域は非マルコフ時間領域と呼ばれ、緩和の微視的過程に依存した変化が顕著に現れる。以下では量子ドットの励起子に対して、フォノン相互作用による緩和の理論的扱いを説明する。これは非マルコフ時間領域からマルコフ時間領域までの全時間領域に対する扱いである。位相緩和の理論式を用いて、測定で得られた六光波混合信号の遅延時間依存性について議論を行う。

5.8.1 フォノン相互作用を含む量子ドット中の励起子

量子ドットのように励起子間の多体相互作用の影響が小さい試料では、フォノン相互作用が位相緩和に大きな影響を与えている。ここでは、フォノン相互作用を含んだ励起子に対するハミルトニアンを次のように定義して議論を行う。

$$H(\mathbf{r}, t) = H_0 + H'(\mathbf{r}, t), \quad (5.206)$$

$$H_0 = H_{gg}|g\rangle\langle g| + H_{ee}|e\rangle\langle e| + H_{bb}|b\rangle\langle b|, \quad (5.207)$$

$$H_{gg} = \sum_k \hbar\omega_k \left(b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2} \right), \quad (5.208)$$

$$H_{ee} = H_{gg} + \hbar\omega_{eg} + V, \quad (5.209)$$

$$H_{bb} = H_{gg} + 2\hbar\omega_{eg} - \hbar\Delta_B + 2V = H_{ee} + \hbar\omega_{eg} - \hbar\Delta_B + V, \quad (5.210)$$

$$V = - \sum_k g_k (b_k + b_k^\dagger), \quad (5.211)$$

$$H'(\mathbf{r}, t) = -\boldsymbol{\mu}_{ge} \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t) |g\rangle\langle e| - \boldsymbol{\mu}_{eg} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) |e\rangle\langle g| \\ - \boldsymbol{\mu}_{eb} \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, t) |e\rangle\langle b| - \boldsymbol{\mu}_{be} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) |b\rangle\langle e|, \quad (5.212)$$

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{ge} |g\rangle\langle e| + \boldsymbol{\mu}_{eg} |e\rangle\langle g| + \boldsymbol{\mu}_{eb} |e\rangle\langle b| + \boldsymbol{\mu}_{be} |b\rangle\langle e|. \quad (5.213)$$

全ハミルトニアン H を「非摂動ハミルトニアン H_0 」と「光と物質の相互作用ハミルトニアン H' 」に分けて表す。 H_{gg} 、 H_{ee} 、 H_{bb} は、それぞれ基底状態、励起子状態、励起子分子状態のハミルトニアンである。これらはフォノンによる熱浴 (Reservoir) についての演算子になっている。 V は励起子とフォノンの相互作用ハミルトニアンを表し、 g_k は波数 k に対応したエネルギー $\hbar\omega_k$ を持つフォノンとの相互作用の結合係数である。エネルギー $\hbar\omega_k$ のフォノンの生成 (消滅) 演算子 b_k^\dagger (b_k) は、原子核位置の変位を表す一般化座標 q_k と共役な運動量 p_k によって次のように定義される。

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k q_k + ip_k), \quad b_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_k}} (\omega_k q_k - ip_k). \quad (5.214)$$

励起子状態と基底状態間のエネルギー差を $\hbar\omega_{eg}$ とする。2つの励起子から成る励起子分子は励起子分子束縛エネルギー $\hbar\Delta_B$ だけ安定化している。双極子モーメントは基底状態と励起子状態間を $\boldsymbol{\mu}_{ge}$ で表し、励起子状態と励起子分子状態間を $\boldsymbol{\mu}_{eb}$ で表す。双極子モーメントについては励起子波動関数の軌道部分の考察によって以前に議論を行った。双極子モーメントの熱浴に対する変化は十分に小さいとして無視する。電子状態と熱浴の状態を考える場合、これらが直積の関係にあるとする。つまり、任意の演算子 A の全状態のトレース $\text{Tr}[A]$ は電子状態のトレース $\text{Tr}_{\text{el}}[A]$ と熱浴の状態のトレース $\text{Tr}_{\text{R}}[A]$ を用いて、 $\text{Tr}[A] = \text{Tr}_{\text{el}}[\text{Tr}_{\text{R}}[A]] = \text{Tr}_{\text{R}}[\text{Tr}_{\text{el}}[A]]$

と表せる。以下では空間の座標ベクトル r を省略するが、明示が必要な場合には再び書き表すことにする。双極子モーメントと電場は空間のベクトルであるが、1次元で考えて十分であるのでスカラーに省略して扱う。

密度行列の運動方程式は

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[H_0 + H'(t), \rho(t)], \quad (5.215)$$

と表される。ただし交換子の定義は任意の演算子 A, B に対して $[A, B] = AB - BA$ である。通常の四光波混合理論ではこの段階で現象論的に位相緩和の項を導入するが、位相緩和を微視的に扱うために現象論的な緩和項は導入しない。密度行列の初期条件として以下の基底状態を考える。

$$\rho(-\infty) = |g\rangle\langle g|\rho_R, \quad (5.216)$$

$$\rho_R = \frac{e^{-\beta H_{gg}}}{\text{Tr}_R[e^{-\beta H_{gg}}]}. \quad (5.217)$$

ここで、ボルツマン定数 k_B と温度 T で表される値 $\beta = 1/k_B T$ を用いた。光と物質の相互作用ハミルトニアン $H'(t)$ と密度行列 $\rho_I(t)$ について相互作用表示を用いる。

$$H'_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} H'(t) e^{-iH_0 t/\hbar}, \quad (5.218)$$

$$\rho_I(t) = e^{iH_0 t/\hbar} \rho(t) e^{-iH_0 t/\hbar}. \quad (5.219)$$

相互作用表示を用いると式 (5.215) は次のように表される。

$$\frac{d}{dt}\rho_I(t) = -\frac{i}{\hbar}[H'_I(t), \rho_I(t)]. \quad (5.220)$$

密度行列を電場のべき乗として $\rho(t) = \rho^{(0)}(t) + \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \rho^{(3)}(t) + \dots$ と摂動展開する。初期条件は $\rho_I^{(0)}(t) = \rho(-\infty)$ であり、四光波混合信号に現れる3次の項は次のようになる。

$$\rho_I^{(3)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 [H'_I(t_3), [H'_I(t_2), [H'_I(t_1), |g\rangle\langle g|\rho_R]]]. \quad (5.221)$$

5.8.2 2準位系に対する位相緩和の扱い

まず、基底状態と励起子状態の2状態のみの場合について四光波混合信号の計算を行う。双極子モーメントは $\mu = \mu_{ge}|g\rangle\langle e| + \mu_{eg}|e\rangle\langle g|$ と2準位系の密度行列を用いて、分極 $P(t)$ は以下のように表される。

$$\begin{aligned} P(t) + P^*(t) &= \text{Tr}_R[\text{Tr}_{el}[\mu\rho(t)]] \\ &= \mu_{ge} \text{Tr}_R[\rho_{eg}(t)] + \mu_{eg} \text{Tr}_R[\rho_{ge}(t)]. \end{aligned} \quad (5.222)$$

この式から密度行列の eg 成分 $\rho_{eg}(t)$ を計算することで分極 $P(t) = \mu_{ge} \text{Tr}_R[\rho_{eg}(t)]$ が得られることが分かる。

以下では 2 パルス励起の四光波混合について考え、式 (5.221) を用いて $\rho_{\text{eg}}^{(3)}(t)$ を計算する。入射電場は第 1 パルスを時刻 $t = 0$ に、第 2 パルスを時刻 $t = \tau$ に入射する場合を考える。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1(t) \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_2(t - \tau) \exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)]. \quad (5.223)$$

ここで ω は励起パルスの周波数であり、第 1 と第 2 の励起パルスの入射方向を \mathbf{k}_1 、 \mathbf{k}_2 とした。 $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ 方向に回折される四光波混合信号について考える。 ρ_{ij} が励起パルスによって変化する順番を以下にまとめる。 $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ 方向に回折される信号は式 (5.221) の時間の順序を考えると $E_2(t_3)E_2(t_2)E_1^*(t_1)$ に比例する項である。 $\rho_{\text{eg}}^{(3)}$ を作る遷移経路は以下ようになる。 ij は密度行列の ρ_{ij} を表し、矢印の前後は励起パルスの入射前と入射後の状態を表している。矢印は左から順に第 1、第 2、第 3 の励起電場による遷移を意味する。各経路の右側には、光学遷移で用いるハミルトニアン の行列要素を積の形で表した。

$$\text{gg} \rightarrow \text{ge} \rightarrow \text{gg} \rightarrow \text{eg}, \quad (\mu_{\text{ge}}E_1^*)(\mu_{\text{eg}}E_2)(\mu_{\text{eg}}E_2), \quad (5.224)$$

$$\text{gg} \rightarrow \text{ge} \rightarrow \text{ee} \rightarrow \text{eg}, \quad (\mu_{\text{ge}}E_1^*)(\mu_{\text{eg}}E_2)(\mu_{\text{eg}}E_2). \quad (5.225)$$

式 (5.221) をもとに、この 2 つの遷移経路について $\exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}]$ に比例する eg 成分 $\langle e | \rho^{(3)}(t) | g \rangle^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}$ を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle e | \rho^{(3)}(t) | g \rangle^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)} &= \langle e | e^{-iH_0t/\hbar} \rho_1^{(3)}(t) e^{iH_0t/\hbar} | g \rangle^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)} \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \\ &\quad \times \exp[-i\omega(t_3 + t_2 - t_1)] e^{-iH_{\text{ee}}t/\hbar} \\ &\quad \times \left[e^{iH_{\text{ee}}t_3/\hbar} \left(-\mu_{\text{eg}}E_2(t_3 - \tau) \right) e^{-iH_{\text{gg}}t_3/\hbar} \rho_{\text{R}} e^{iH_{\text{gg}}t_1/\hbar} \right. \\ &\quad \times \left(-\mu_{\text{ge}}E_1^*(t_1) \right) e^{-iH_{\text{ee}}(t_1 - t_2)/\hbar} \left(-\mu_{\text{eg}}E_2(t_2 - \tau) \right) e^{-iH_{\text{gg}}t_2/\hbar} \\ &\quad + e^{iH_{\text{ee}}t_2/\hbar} \left(-\mu_{\text{eg}}E_2(t_2 - \tau) \right) e^{-iH_{\text{gg}}t_2/\hbar} \rho_{\text{R}} e^{iH_{\text{gg}}t_1/\hbar} \\ &\quad \times \left(-\mu_{\text{ge}}E_1^*(t_1) \right) e^{-iH_{\text{ee}}(t_1 - t_3)/\hbar} \left(-\mu_{\text{eg}}E_2(t_3 - \tau) \right) e^{-iH_{\text{gg}}t_3/\hbar} \\ &\quad \left. \right] e^{iH_{\text{gg}}t/\hbar}. \end{aligned} \quad (5.226)$$

これを式 (5.222) に代入することで $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ 方向の分極 $P^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}(t)$ は次のように求まる。ここで、式 (5.217) から分かるように ρ_{R} と H_{gg} が交換することをを用いた。

$$\begin{aligned} P^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}(\mathbf{r}, t) &= \mu_{\text{ge}} \text{Tr}_{\text{R}} [\langle e | \rho^{(3)}(t) | g \rangle^{(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)}] \\ &= -\frac{i\mu_{\text{ge}}^4}{\hbar^3} \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 E_2(t_3 - \tau) E_2(t_2 - \tau) E_1^*(t_1) \\ &\quad \times \exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}] \exp[-i\omega(t_3 + t_2 - t_1)] \\ &\quad \times \text{Tr}_{\text{R}} [e^{-iH_{\text{ee}}(t-t_3)/\hbar} e^{-iH_{\text{gg}}(t_3-t_1)/\hbar} \rho_{\text{R}} e^{iH_{\text{ee}}(t_2-t_1)/\hbar} e^{iH_{\text{gg}}(t-t_2)/\hbar} \\ &\quad + e^{-iH_{\text{ee}}(t-t_2)/\hbar} e^{-iH_{\text{gg}}(t_2-t_1)/\hbar} \rho_{\text{R}} e^{iH_{\text{ee}}(t_3-t_1)/\hbar} e^{iH_{\text{gg}}(t-t_3)/\hbar}]. \end{aligned} \quad (5.227)$$

個々の入射パルスの時間幅は十分短く、デルタ関数パルスと考えてよいとする。パルス j のパルス面積を θ_j 、入射時刻を t_j とすると次のように表される。

$$\theta_j = \frac{\mu_{ge}}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt E_j(t), \quad (5.228)$$

$$E_j(t - t_j) = \frac{\hbar}{\mu_{ge}} \theta_j \delta(t - t_j). \quad (5.229)$$

ここで、パルス面積に含まれる双極子モーメントは簡単のために $\mu_{ge} = \mu_{eg}$ とする。式 (5.227) の励起電場にデルタ関数パルスを代入して計算を行う。 $H_{ee} = H_{gg} + \hbar\omega_{eg} + V$ を用いて H_{ee} を消去すると次のようになる。

$$\begin{aligned} P^{(2k_2 - k_1)}(\mathbf{r}, t) &= -i\mu_{ge}\theta_2^2\theta_1\Theta(t - \tau)\Theta(\tau)\exp[i(2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{r}] \\ &\quad \times \exp[-2i\omega\tau]\exp[-i\omega_{eg}(t - 2\tau)] \\ &\quad \times \text{Tr}_R[e^{-i(H_{gg}+V)(t-\tau)/\hbar}e^{-iH_{gg}\tau/\hbar}\rho_R e^{i(H_{gg}+V)\tau/\hbar}e^{iH_{gg}(t-\tau)/\hbar}]. \end{aligned} \quad (5.230)$$

ここで、 $\Theta(t)$ はヘヴィサイドの階段関数であり、 $t < 0$ では $\Theta(t) = 0$ 、 $t = 0$ では $\Theta(t) = 1/2$ 、 $0 < t$ では $\Theta(t) = 1$ と定義した。

熱浴のトレースを計算するために、励起子とフォノンの相互作用 V の時間発展の形式を用いる。 $V(t)$ を次の式で定義する。

$$V(t) = e^{iH_{gg}t/\hbar} V e^{-iH_{gg}t/\hbar}, \quad (5.231)$$

$$e^{-i(H_{gg}+V)(t_2-t_1)/\hbar} = e^{-iH_{gg}t_2/\hbar} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt' V(t')\right] e^{iH_{gg}t_1/\hbar}. \quad (5.232)$$

これらを用いて熱浴についてのトレース部分を式変形する。

$$\begin{aligned} &\text{Tr}_R[e^{-i(H_{gg}+V)(t-\tau)/\hbar}e^{-iH_{gg}\tau/\hbar}\rho_R e^{i(H_{gg}+V)\tau/\hbar}e^{iH_{gg}(t-\tau)/\hbar}] \\ &= \text{Tr}_R\left[e^{-iH_{gg}t/\hbar} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^t dt' V(t')\right] e^{iH_{gg}\tau/\hbar} e^{-iH_{gg}\tau/\hbar} \rho_R \right. \\ &\quad \left. \times \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^0 dt' V(t')\right] e^{iH_{gg}\tau/\hbar} e^{iH_{gg}(t-\tau)/\hbar}\right] \\ &= \text{Tr}_R\left[\exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau}^t dt' V(t')\right] \rho_R \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau} dt' V(t')\right]\right]. \end{aligned} \quad (5.233)$$

この熱浴によるトレース部分が位相緩和をもたらす。 ρ_R の右の因子は相互作用によって時刻 0 から τ までに起きる位相緩和を表し、左の因子は時刻 τ から t までの位相緩和を表している。

5.8.3 量子ドット中の励起子と励起子分子に対する位相緩和の扱い

量子ドット中の励起子状態には結晶方向によって特徴付けられた X 励起子と Y 励起子が存在する。解析が複雑になることを避けるために、非マルコフ時間領域に関する実験では Y 偏光の励起パルスを用いた。この励起パルスでは X 励起子が励起されないため、以下では基底状態、 Y 励起子状態、励起子分子状態について議論を行う。

基底状態、励起子状態、励起子分子状態の3つの状態をそれぞれ g 、 e 、 b で表すことにする。 $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ 方向の四光波混合信号は密度行列の ij 成分の2つの遷移経路によって発生する。1つ目は ij 成分が $gg \rightarrow ge \rightarrow eg$ と遷移することで生じる信号であり、励起子状態から基底状態への遷移による発光である。ここで1つ目の矢印は第1励起電場による遷移を表し、2つ目の矢印は第2と第3の励起電場による遷移を表している。2パルス励起の四光波混合信号では第2と第3の励起電場が同時に入射している状況になっている。第2と第3の励起電場を分けて考えると $gg \rightarrow ge \rightarrow gg \rightarrow eg$ と $gg \rightarrow ge \rightarrow ee \rightarrow eg$ の2つの経路になっている。これまでの四光波混合の理論でも示したようにこれらは全く同じ結果を与えるため、励起子による信号の計算は2倍の因子がかかることになる。2つ目は $gg \rightarrow ge \rightarrow be$ と遷移することで生じる信号であり、励起子分子状態から励起子状態への遷移による発光である。この遷移経路では第2励起電場による遷移で ee の状態しか取れないので、2倍の因子はかからない。しかし、励起子分子に対する四光波混合の理論で示したように、遷移過程で符号が反転するために (-1) の因子がかかることになる。

第1励起パルスと第2励起パルスの入射時刻をそれぞれ 0 と τ_{21} とする。励起子からの信号 ($gg \rightarrow ge \rightarrow eg$) と励起子分子からの信号 ($gg \rightarrow ge \rightarrow be$) に対する位相緩和の因子は次のようになる。

$$\text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V_e(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V_e(t') \right] \right], \quad (5.234)$$

$$\text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V_b(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V_e(t') \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V_e(t') \right] \right]. \quad (5.235)$$

ここで、 $V_e(t)$ は励起子状態でのフォノン相互作用を表し、 $V_b(t)$ は励起子分子状態でのフォノン相互作用を表している。相互作用の時間発展の形式を以前と同様に定義すると、任意の演算子 A の場合は以下ようになる。

$$A(t) = e^{iH_{gg}t/\hbar} A e^{-iH_{gg}t/\hbar}, \quad (5.236)$$

$$e^{-i(H_{gg}+A)(t_2-t_1)/\hbar} = e^{-iH_{gg}t_2/\hbar} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt' A(t') \right] e^{iH_{gg}t_1/\hbar}. \quad (5.237)$$

$V_e(t)$ と $V_b(t)$ の関係を議論するために、励起子と励起子分子について実際に計算を行う。励起子とフォノンの相互作用による時間発展は次のように積分で表される。

$$V(t) = e^{iH_{gg}t/\hbar} V e^{-iH_{gg}t/\hbar}, \quad (5.238)$$

$$e^{-i(H_{gg}+V)(t_2-t_1)/\hbar} = e^{-iH_{gg}t_2/\hbar} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt' V(t') \right] e^{iH_{gg}t_1/\hbar}, \quad (5.239)$$

$$\begin{aligned} e^{-iH_{ee}(t_2-t_1)/\hbar} &= e^{-i\omega_{eg}(t_2-t_1)} e^{-i(H_{gg}+V)(t_2-t_1)/\hbar} \\ &= e^{-i\omega_{eg}(t_2-t_1)} e^{-iH_{gg}t_2/\hbar} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt' V(t') \right] e^{iH_{gg}t_1/\hbar}, \end{aligned} \quad (5.240)$$

$$\begin{aligned} e^{-iH_{bb}(t_2-t_1)/\hbar} &= e^{-i(2\omega_{eg}-\Delta_B)(t_2-t_1)} e^{-i(H_{gg}+2V)(t_2-t_1)/\hbar} \\ &= e^{-i(2\omega_{eg}-\Delta_B)(t_2-t_1)} e^{-iH_{gg}t_2/\hbar} \exp \left[-\frac{2i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} dt' V(t') \right] e^{iH_{gg}t_1/\hbar}. \end{aligned} \quad (5.241)$$

これらの計算から、熱浴のトレース部分に現れるフォノン相互作用は $V_e(t) = V(t)$ 、 $V_b(t) = 2V(t)$ であることが分かる。式 (5.234) と (5.235) に代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V_e(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V_e(t') \right] \right] \\ &= \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right], \end{aligned} \quad (5.242)$$

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V_b(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V_e(t') \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V_e(t') \right] \right] \\ &= \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' 2V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V(t') \right] \right] \\ &= \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right]. \end{aligned} \quad (5.243)$$

どちらの場合も同じ結果が得られることが分かった。この熱浴のトレースに対してキュムラント展開を行う。任意の演算子 A に対して $\langle A \rangle = \text{Tr}_R[A\rho_R]$ と定義し、付録で示すように相互作用 V の2次まで展開すると次のようになる。

$$\begin{aligned} & \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right] \\ &= \left\langle \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V(t') \right] \right\rangle \\ &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \langle V \rangle (t - 2\tau_{21}) \right] \exp \left[-\frac{1}{2\hbar^2} \left\{ \int_0^{\tau_{21}} dt' \int_0^{\tau_{21}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \int_0^{t-\tau_{21}} dt' \int_0^{t-\tau_{21}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 2 \int_0^{\tau_{21}} dt' \int_{\tau_{21}}^t dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right\} \right]. \end{aligned} \quad (5.244)$$

ここで、後で示すように被積分関数は $i(t' - t'')$ の関数であるので、次の関係を用いた。

$$\int_{\tau_{21}}^t dt' \int_{\tau_{21}}^t dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) = \int_0^{t-\tau_{21}} dt' \int_0^{t-\tau_{21}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right). \quad (5.245)$$

式に現れる被積分関数 $\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2$ は相互作用 V の時間的な相関関数と呼ばれる。相関関数の積分を次のように $S(t)$ と置く。相関関数は $i(t' - t'')$ の関数であるので、複素共役は次のように表される。

$$S(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right), \quad (5.246)$$

$$S^*(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right). \quad (5.247)$$

これらを用いると、図 5.30 に示すように積分領域を移動することができる。

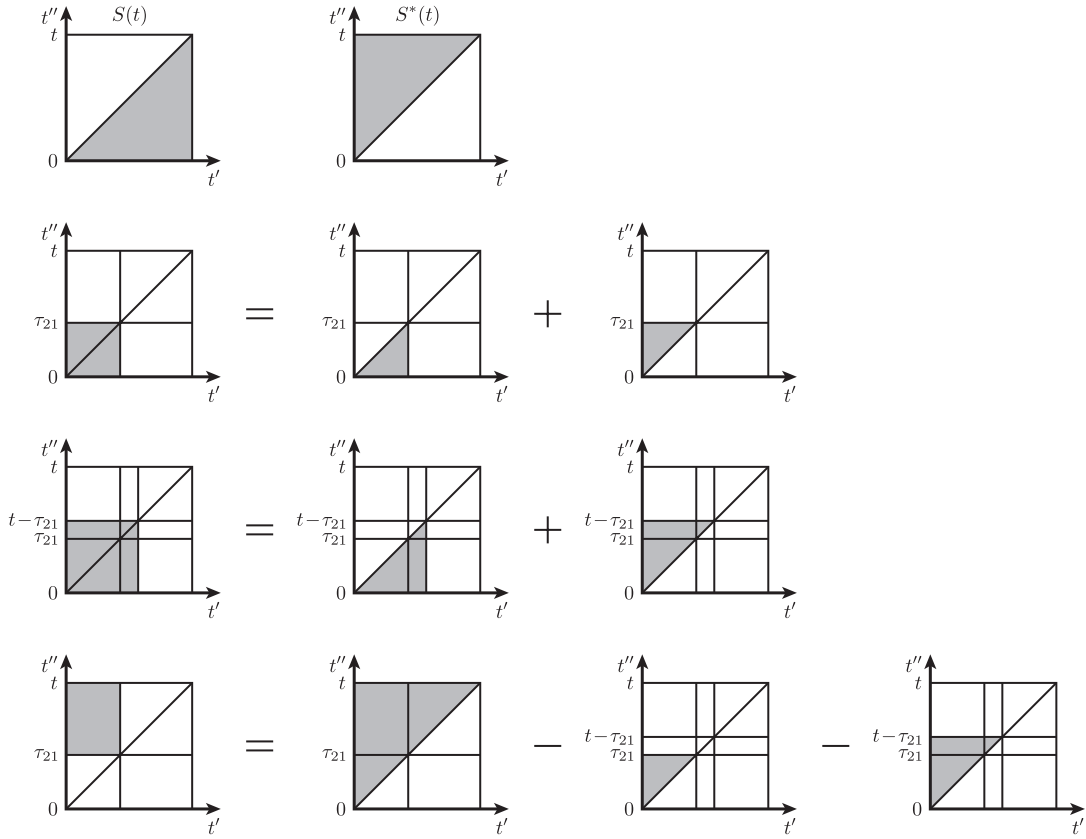


図 5.30: 四光波混合信号における相関関数の積分領域の変換。

$S(t)$ と $S^*(t)$ を用いることで、熱浴のトレースは次のように変形される。

$$\begin{aligned}
 & \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right] \\
 &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \langle V \rangle (t - 2\tau_{21}) \right] \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ S(\tau_{21}) + S^*(\tau_{21}) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + S(t - \tau_{21}) + S^*(t - \tau_{21}) - 2 \left(S^*(t) - S^*(\tau_{21}) - S^*(t - \tau_{21}) \right) \right\} \right] \\
 &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \langle V \rangle (t - 2\tau_{21}) \right] \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ S(\tau_{21}) + 3S^*(\tau_{21}) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + S(t - \tau_{21}) + 3S^*(t - \tau_{21}) - 2S^*(t) \right\} \right]. \quad (5.248)
 \end{aligned}$$

$\langle b_k \rangle = \langle b_k^\dagger \rangle = 0$ であることから、フォノン相互作用が一度しか現れない $\langle V \rangle$ はゼロである。時間領域での緩和形状を議論するために、 $S(t)$ の実部を $\text{Re}[S(t)] = R(t)$ と置く。式 (5.248) の絶対値は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 & \left| \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right] \right| \\
 &= \exp \left[-\left\{ 2R(\tau_{21}) + 2R(t - \tau_{21}) - R(t) \right\} \right]. \quad (5.249)
 \end{aligned}$$

四光波混合信号の時間分解形状を得るためには、四光波混合の理論で示したように共鳴エネルギーの不均一広がりを考慮しなければならない。不均一広がりには中心周波数が ω_0 で不均一幅が σ_i のガウス関数として $g(\omega) = (1/\sqrt{\pi}\sigma_i) \exp[-(\omega - \omega_0)^2/\sigma_i^2]$ を仮定する。 $2k_2 - k_1$ 方向に回折される四光波混合信号 $P_{\text{inhomo}}^{(2k_2 - k_1)}(t)$ の時間分解形状は次のようになる。

$$|P_{\text{inhomo}}^{(2k_2 - k_1)}(t)| \propto \exp[-(\sigma_i^2/4)(t - 2\tau_{21})^2] \exp[-\{2R(\tau_{21}) + 2R(t - \tau_{21}) - R(t)\}]. \quad (5.250)$$

これは不均一広がりによるガウス関数と相関関数によって決められる位相緩和因子の積で表されている。

5.8.4 四光波混合信号の確率論的モデル

相関関数の振舞いを調べるために、確率論的モデル (stochastic model) を用いた場合について具体的に計算を行う。確率論的モデルでは、相関が時間とともに指数減衰する関数として次のように仮定する。

$$\text{Re}[\langle V(t)V(0) \rangle - \langle V \rangle^2] = 2\hbar^2 D^2 \exp[-t/\tau_c]. \quad (5.251)$$

τ_c は相関時間であり、「相関が維持されている時間領域」と「相関が失われた時間領域」を分ける時間の指標になっている。確率論的モデルにおける相関関数の積分は次のようになる。

$$\begin{aligned} R(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \text{Re}[\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2] \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' (t - t') \text{Re}[\langle V(t')V(0) \rangle - \langle V \rangle^2] \\ &= \int_0^t dt' (t - t') 2D^2 \exp[-t'/\tau_c] \\ &= 2D^2 \tau_c (t - \tau_c + \tau_c \exp[-t/\tau_c]). \end{aligned} \quad (5.252)$$

この相関関数の積分は $t \ll \tau_c$ のとき $R(t) = D^2 t^2$ であり、 $\tau_c \ll t$ のとき $R(t) = 2D^2 \tau_c t = t/T_2$ である。ただし、位相緩和時間 T_2 を $T_2 = 1/2D^2 \tau_c$ とした。

$R(t) = t/T_2$ の時間領域では、位相緩和因子は次のようになる。

$$\begin{aligned} &\left| \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right] \right| \\ &= \exp \left[-\frac{1}{T_2} \left\{ 2\tau_{21} + 2(t - \tau_{21}) - t \right\} \right] = \exp \left[-\frac{t}{T_2} \right]. \end{aligned} \quad (5.253)$$

この時間領域では相互作用の相関が維持されていないので、相互作用は独立した乱雑過程として振舞う。そのため、現象論的に導入した場合と同様に位相緩和は指数減衰形状を示す。この時間領域はマルコフ時間領域と呼ばれている。

これに対して、 $R(t) = D^2 t^2$ で表せる時間領域は非マルコフ時間領域と呼ばれ、相関が維持されているために異なる振舞いを示す。

$$\begin{aligned} &\left| \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^t dt' V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right] \right| \\ &= \exp \left[-D^2 \left\{ 2\tau_{21}^2 + 2(t - \tau_{21})^2 - t^2 \right\} \right] = \exp \left[-D^2 (t - 2\tau_{21})^2 \right]. \end{aligned} \quad (5.254)$$

通常は位相緩和を元に戻すことはできないが、この式を見ると相関が維持されている時間領域では時刻 $2\tau_{21}$ に位相緩和が回復していることが分かる。時刻の異なる2つの相互作用に対して相関が残っているため、四光波混合法を用いることで相互作用による位相の変化を戻すことができる。

5.8.5 六光波混合信号における微視的な位相緩和の扱い

六光波混合測定によって得られた実験結果を解析するために、上述の四光波混合信号の扱いをもとにして六光波混合信号の扱いを導出する。基底状態、励起子状態、励起子分子状態の3つの状態をそれぞれ g 、 e 、 b で表すことにする。第1、第2、第3の励起パルスの入射方向を k_1 、 k_2 、 k_3 として、 $2k_3 - 2k_2 + k_1$ 方向の六光波混合信号について考える。第1、第2、第3励起パルスの入射時刻をそれぞれ 0 、 τ_{21} 、 $\tau_{21} + \tau_{32}$ とする。3パルスの六光波混合では状態が3回変化するため、密度行列の ij 成分の変化を $gg \rightarrow (L_1)(R_1) \rightarrow (L_2)(R_2) \rightarrow (L_3)(R_3)$ と表して考える。ただし、 L_i と R_i ($i = 1, 2, 3$) は g 、 e 、 b のいずれかの状態である。状態 L_i (R_i) のハミルトニアンを H_{L_i} (H_{R_i}) とすると、時間発展を表す熱浴のトレースは次のようになる。

$$\begin{aligned}
& \text{Tr}_R [e^{-iH_{L_3}\{t-(\tau_{21}+\tau_{32})\}/\hbar} e^{-iH_{L_2}\{(\tau_{21}+\tau_{32})-\tau_{21}\}/\hbar} e^{-iH_{L_1}(\tau_{21}-0)/\hbar} \rho_R \\
& \quad \times e^{iH_{R_1}(\tau_{21}-0)/\hbar} e^{iH_{R_2}\{(\tau_{21}+\tau_{32})-\tau_{21}\}/\hbar} e^{iH_{R_3}\{t-(\tau_{21}+\tau_{32})\}/\hbar}] \\
& = \text{Tr}_R [e^{iH_{R_1}(\tau_{21}-0)/\hbar} e^{iH_{R_2}\{(\tau_{21}+\tau_{32})-\tau_{21}\}/\hbar} e^{iH_{R_3}\{t-(\tau_{21}+\tau_{32})\}/\hbar} \\
& \quad \times e^{-iH_{L_3}\{t-(\tau_{21}+\tau_{32})\}/\hbar} e^{-iH_{L_2}\{(\tau_{21}+\tau_{32})-\tau_{21}\}/\hbar} e^{-iH_{L_1}(\tau_{21}-0)/\hbar} \rho_R] \\
& = \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{R_1}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{R_2}(t') - H_{gg}) \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{R_3}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{L_3}(t') - H_{gg}) \right] \\
& \quad \left. \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{L_2}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{L_1}(t') - H_{gg}) \right] \rho_R \right]. \quad (5.255)
\end{aligned}$$

六光波混合信号の遷移経路には「 $gg \rightarrow ge \rightarrow eg \rightarrow ge$ 」、 $gg \rightarrow ge \rightarrow eg \rightarrow eb$ 」、 $gg \rightarrow ge \rightarrow be \rightarrow eb$ 」、 $gg \rightarrow ge \rightarrow be \rightarrow ge$ 」の4つがある。これらの経路によって得られた $\rho_{ge}^{(5)}$ と $\rho_{eb}^{(5)}$ の複素共役を取ること、最終的に $\rho_{eg}^{(5)}$ と $\rho_{be}^{(5)}$ を求めることができる。これらの4つの遷移経路に対して式(5.255)の熱浴のトレースを計算する。ここで、計算には $H_{gg}(t) - H_{gg} = 0$ 、 $H_{ee}(t) - H_{gg} = \hbar\omega_{eg} + V(t)$ 、 $H_{bb}(t) - H_{gg} = 2\hbar\omega_{eg} - \hbar\Delta_B + 2V(t)$ を用いる。

(1) gg → ge → eg → ge の遷移経路を計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
& \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{gg}(t') - H_{gg}) \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{gg}(t') - H_{gg}) \right] \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{gg}(t') - H_{gg}) \right] \rho_R \left. \right] \\
& = e^{i\omega_{eg}(t-2\tau_{32})} \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \rho_R \left. \right]. \tag{5.256}
\end{aligned}$$

(2) gg → ge → eg → eb の遷移経路を計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
& \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{gg}(t') - H_{gg}) \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{bb}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{gg}(t') - H_{gg}) \right] \rho_R \left. \right] \\
& = e^{i\omega_{eg}(t-2\tau_{32})} e^{i(-\Delta_B)(t-\tau_{21}-\tau_{32})} \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \rho_R \left. \right]. \tag{5.257}
\end{aligned}$$

(3) gg → ge → be → eb の遷移経路を計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned}
& \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{bb}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{bb}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{gg}(t') - H_{gg}) \right] \rho_R \left. \right] \\
& = e^{i\omega_{eg}(t-2\tau_{32})} e^{i(-\Delta_B)(t-\tau_{21}-2\tau_{32})} \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \rho_R \left. \right]. \tag{5.258}
\end{aligned}$$

ここで付録に示している非可換演算子の展開を用いる。

$$\exp[X] \exp[Y] \exp[-X] = \exp[Y + [X, Y] + \mathcal{O}(3; X, Y)] \simeq \exp[Y + [X, Y]]. \tag{5.259}$$

後にキュムラント展開は相互作用の 2 次まで取るので、この展開も 2 次まで行えば十分である。式 (5.258) に対して非可換演算子の展開を行うと次のようになる。

$$\begin{aligned}
& \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{bb}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{bb}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{gg}(t') - H_{gg}) \right] \rho_R \left. \right] \\
& = e^{i\omega_{eg}(t-2\tau_{32})} e^{i(-\Delta_B)(t-\tau_{21}-2\tau_{32})} \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') - \frac{1}{\hbar^2} \left[\int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t'), \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') \right] \right] \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \rho_R \left. \right]. \tag{5.260}
\end{aligned}$$

(4) $gg \rightarrow ge \rightarrow be \rightarrow ge$ の遷移経路を計算すると次のようになる。先程と同じく、式の変形では非可換演算子の展開を行う。

$$\begin{aligned}
& \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{ee}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' (H_{gg}(t') - H_{gg}) \right] \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' (H_{bb}(t') - H_{gg}) \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' (H_{gg}(t') - H_{gg}) \right] \rho_R \left. \right] \\
& = e^{i\omega_{eg}(t-2\tau_{32})} e^{i\Delta_B\tau_{32}} \text{Tr}_R \left[\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right. \\
& \quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') - \frac{1}{\hbar^2} \left[\int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t'), \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') \right] \right] \\
& \quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \rho_R \left. \right]. \tag{5.261}
\end{aligned}$$

以上計算で得られた式 (5.256)、(5.257)、(5.260)、(5.261) をまとめると、位相緩和因子は 4 つの経路に対して次のようになる。

- (1) $gg \rightarrow ge \rightarrow eg \rightarrow ge$ の場合 $e^{i\omega_{eg}(t-2\tau_{32})} A_1$
- (2) $gg \rightarrow ge \rightarrow eg \rightarrow eb$ の場合 $e^{i\omega_{eg}(t-2\tau_{32})} e^{i(-\Delta_B)(t-\tau_{21}-\tau_{32})} A_2$
- (3) $gg \rightarrow ge \rightarrow be \rightarrow eb$ の場合 $e^{i\omega_{eg}(t-2\tau_{32})} e^{i(-\Delta_B)(t-\tau_{21}-2\tau_{32})} A_3$
- (4) $gg \rightarrow ge \rightarrow be \rightarrow ge$ の場合 $e^{i\omega_{eg}(t-2\tau_{32})} e^{i\Delta_B\tau_{32}} A_4$

ただし、 $j = 1, 2, 3, 4$ に対する熱浴のトレースは次のように表される。

$$\begin{aligned}
A_j = \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right. \\
\quad \times \exp \left[\left(\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') \right) + C_j \right] \left. \right], \tag{5.262}
\end{aligned}$$

$$C_1 = C_2 = 0, \quad (5.263)$$

$$C_3 = C_4 = -\frac{1}{\hbar^2} \left[\int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t'), \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') \right], \quad (5.264)$$

$$\langle C_3 \rangle = \langle C_4 \rangle = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V(t'')V(t') \rangle \right). \quad (5.265)$$

ここで、熱浴のトレースは相互作用の2次まで含んでいる。キュムラント展開では相互作用の2次まで取るので、この扱いで十分である。

次に、熱浴のトレースに対してキュムラント展開を行う。付録に示している3つの指数演算子に対する計算を用いて、相互作用 V の2次まで展開すると次のようになる。

$$\begin{aligned} A_j &= \text{Tr}_R \left[\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \rho_R \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \right. \\ &\quad \left. \times \exp \left[\left(\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') \right) + C_j \right] \right] \\ &= \left\langle \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau_{21}} dt' V(t') \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' V(t') + C_j \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt' V(t') \right] \right\rangle \\ &= \exp \left[\frac{i}{\hbar} \langle V \rangle (t - 2\tau_{32}) + \langle C_j \rangle \right] \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{1}{2\hbar^2} \left\{ \int_0^{\tau_{21}} dt' \int_0^{\tau_{21}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \int_0^{t-\tau_{21}-\tau_{32}} dt' \int_0^{t-\tau_{21}-\tau_{32}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \int_0^{\tau_{32}} dt' \int_0^{\tau_{32}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right\} \right] \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{2}{2\hbar^2} \left\{ \int_0^{\tau_{21}} dt' \int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \int_0^{\tau_{21}} dt' \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \int_{\tau_{32}}^{t-\tau_{21}} dt' \int_0^{\tau_{32}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \right\} \right]. \quad (5.266) \end{aligned}$$

ここで、相関関数 $\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2$ は $i(t' - t'')$ の関数であるので、次の関係を用いた。

$$\begin{aligned} &\int_{\tau_{21}+\tau_{32}}^t dt' \int_{\tau_{21}}^{\tau_{21}+\tau_{32}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right) \\ &= \int_{\tau_{32}}^{t-\tau_{21}} dt' \int_0^{\tau_{32}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right). \quad (5.267) \end{aligned}$$

これまでと同じく、次のように定義された相関関数の積分 $S(t)$ を用いて式の変形を行う。相関関数は $i(t' - t'')$ の関数であるので、複素共役は次の関係にある。

$$S(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right), \quad (5.268)$$

$$S^*(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V \rangle^2 \right). \quad (5.269)$$

これらを用いると、図5.31に示すように積分領域を移動することができる。 $S(t)$ と $S^*(t)$ を用いることで、次のように変形される。

$$A_j = \exp\left[\frac{i}{\hbar}\langle V \rangle(t - 2\tau_{32}) + \langle C_j \rangle\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(S(\tau_{21}) + 3S^*(\tau_{21}) + 3S(\tau_{32}) + 5S^*(\tau_{32}) + 3S(t - \tau_{21} - \tau_{32}) + S^*(t - \tau_{21} - \tau_{32}) - 2S(t - \tau_{21}) - 2S^*(t - \tau_{21}) - 4S^*(\tau_{21} + \tau_{32}) + 2S^*(t)\right)\right]. \quad (5.270)$$

ここで $\langle C_j \rangle$ は次のように表される。

$$\langle C_1 \rangle = \langle C_2 \rangle = 0, \quad (5.271)$$

$$\begin{aligned} \langle C_3 \rangle = \langle C_4 \rangle &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\tau_{32}} dt' \int_{\tau_{32}}^{t-\tau_{21}} dt'' \left(\langle V(t')V(t'') \rangle - \langle V(t'')V(t') \rangle \right) \\ &= i2\text{Im} \left[\left(S(t - \tau_{21}) - S(\tau_{32}) - S(t - \tau_{21} - \tau_{32}) \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.272)$$

$\langle C_3 \rangle$ は純虚数であるので位相の変化を表している。また、 $\langle b_k \rangle = \langle b_k^\dagger \rangle = 0$ であることから、フォノン相互作用が一度しか現れない $\langle V \rangle$ はゼロである。四光波混合信号の場合と同様に、 $S(t)$ の実部 $\text{Re}[S(t)] = R(t)$ を用いて時間領域での緩和形状を議論する。式(5.270)の絶対値は次のようになる。ここで絶対値は4つの遷移経路に依らないので $|A(t, \tau_{21}, \tau_{32})|$ と書くことにする。つまり、 $|A(t, \tau_{21}, \tau_{32})| = |A_1| = |A_2| = |A_3| = |A_4|$ である。

$$|A(t, \tau_{21}, \tau_{32})| = \exp\left[-\left(2R(\tau_{21}) + 4R(\tau_{32}) + 2R(t - \tau_{21} - \tau_{32}) - 2R(t - \tau_{21}) - 2R(\tau_{21} + \tau_{32}) + R(t)\right)\right]. \quad (5.273)$$

四光波混合の理論で示したように、この位相緩和因子に共鳴エネルギーの不均一広がりを考慮することで時間分解形状が得られる。以前と同じく不均一広がりにガウス関数として $g(\omega) = (1/\sqrt{\pi}\sigma_i) \exp[-(\omega - \omega_0)^2/\sigma_i^2]$ を仮定すると、 $2\mathbf{k}_3 - 2\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1$ 方向に回折される六光波混合信号 $P_{\text{inhomo}}^{(2\mathbf{k}_3 - 2\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1)}(t)$ の時間分解形状は、 $|P_{\text{inhomo}}^{(2\mathbf{k}_3 - 2\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1)}(t)| \propto \exp[-(\sigma_i^2/4)(t - 2\tau_{32})^2]|A(t, \tau_{21}, \tau_{32})|$ と表される。

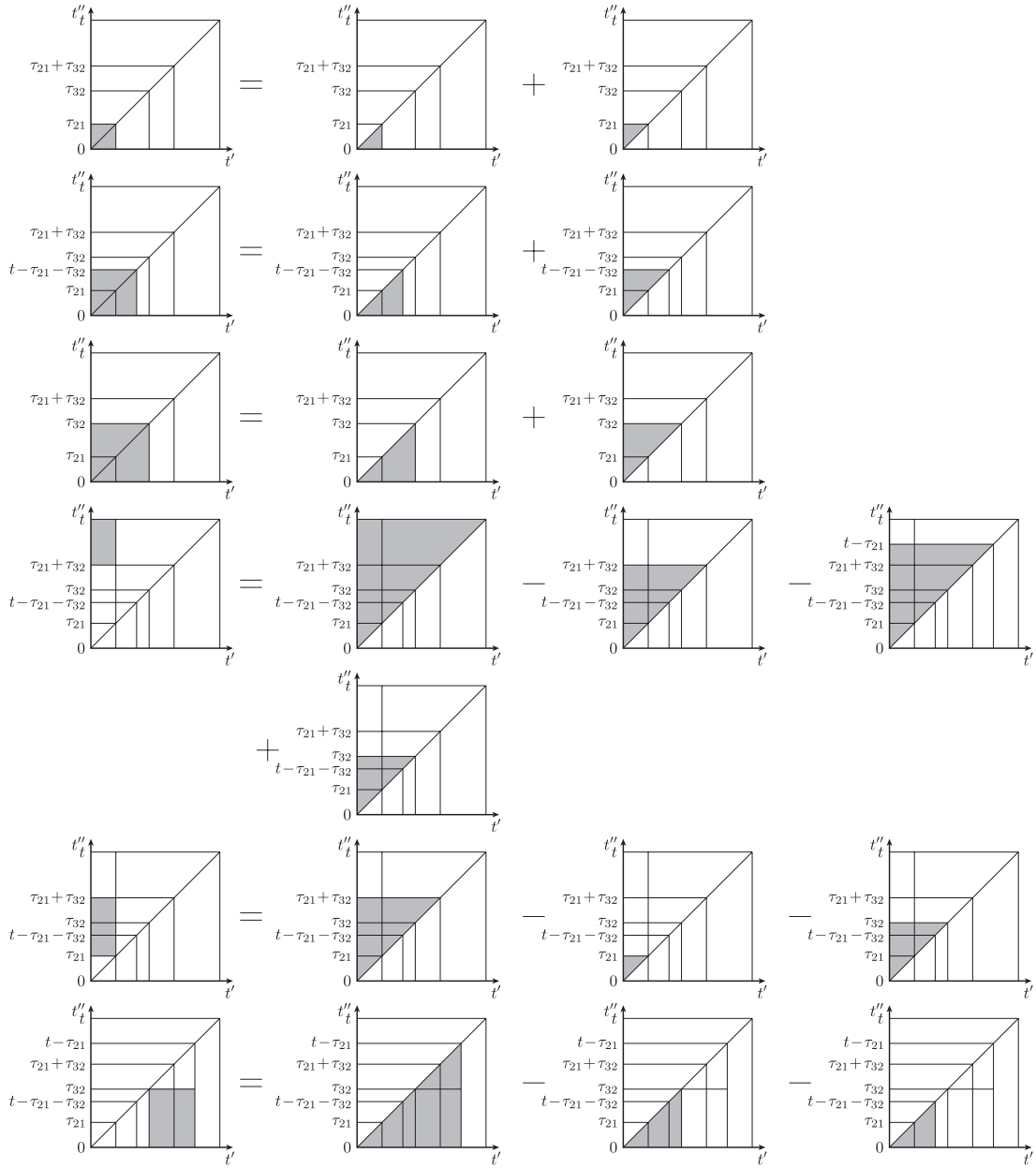


図 5.31: 六光波混合における相関関数の積分領域の変換。

【六光波混合信号の確率論的モデル】

四光波混合信号に対する解析と同じく、確率論的モデルを用いた場合について具体的に計算を行う。相関関数を $\text{Re}[\langle V(t)V(0) \rangle - \langle V \rangle^2] = 2\hbar^2 D^2 \exp[-t/\tau_c]$ と仮定すると $S(t)$ の実部は $R(t) = 2D^2\tau_c(t - \tau_c + \tau_c \exp[-t/\tau_c])$ になる。 $\tau_c \ll t$ の時間領域では $R(t) = t/T_2$ と表せるので、式 (5.273) に代入すると

$$|A(t, \tau_{21}, \tau_{32})| = \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right], \quad (5.274)$$

となり、通常の指数減衰が得られる。 $t \ll \tau_c$ の時間領域では $R(t) = D^2 t^2$ と表せるので、式 (5.273) に代入すると

$$|A(t, \tau_{21}, \tau_{32})| = \exp\left[-D^2(t - 2\tau_{32})^2\right], \quad (5.275)$$

が得られる。この式は、六光波混合信号では非マルコフ時間領域において $t = 2\tau_{32}$ に位相緩和が回復することを表している。

5.8.6 六光波混合測定における位相緩和の遅延時間依存性

量子ドットでは共鳴エネルギーの不均一広がりが十分に広いと、不均一広がりの影響を $\exp[-(\sigma_i^2/4)(t - 2\tau_{32})^2] \rightarrow \delta(t - 2\tau_{32})$ とデルタ関数で扱うことができる。時間積分型の信号強度 $I(\tau_{21}, \tau_{32})$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} I(\tau_{21}, \tau_{32}) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt |P_{\text{inhomo}}^{(2\mathbf{k}_3 - 2\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1)}(t)|^2 \\ &\propto \Theta(\tau_{32} - \tau_{21})\Theta(\tau_{32})\Theta(\tau_{21})|A(2\tau_{32}, \tau_{21}, \tau_{32})|^2. \end{aligned} \quad (5.276)$$

階段関数 $\Theta(\tau_{32} - \tau_{21})$ が示すように、六光波混合信号が発生する条件は $\tau_{21} \leq \tau_{32}$ である。

マルコフ時間領域では式 (5.274) で示したように $|A(t, \tau_{21}, \tau_{32})| = \exp[-t/T_2]$ であるので、 $I(\tau_{21}, \tau_{32}) \propto \exp[-4\tau_{32}/T_2]$ で表される指数減衰を示す。この式は時間積分の信号強度が τ_{21} に依存しないことを意味している。これに対して、非マルコフ時間領域では異なる振舞いを示す。確率論的モデルを用いて解析すると、信号の発生時刻 $t = 2\tau_{32}$ が非マルコフ時間領域に含まれている場合 ($2\tau_{32} \ll \tau_c$ の場合) は、式 (5.275) で示したように $|A(t, \tau_{21}, \tau_{32})| = \exp[-D^2(t - 2\tau_{32})^2]$ である。信号強度は $I(\tau_{21}, \tau_{32}) \propto 1$ となるため、遅延時間 τ_{21} と τ_{32} に依らず位相緩和が完全に回復した状態になる。ただし、この位相緩和の回復は非マルコフ時間領域内に制限された扱いである。

非マルコフ時間領域での位相緩和の変化を理解するために、第1と第2励起パルス間の遅延時間 τ_{21} に対する依存性を議論する。マルコフ時間領域での緩和が示すように、 τ_{32} の増加とともに位相緩和が生じる。この τ_{32} による緩和に対して、 τ_{21} を非マルコフ時間領域からマルコフ時間領域まで変化させることで、非マルコフ時間領域の変化を調べることができる。

【確率論的モデルでの位相緩和の制御】

マルコフ時間領域 $\tau_c \ll \tau_{32}$ に対して、 τ_{21} を $0 \leq \tau_{21} \leq \tau_{32}$ の範囲で変化させたときの挙動について確率論的モデルの相関関数を用いて議論を行う。第3励起パルスはマルコフ時間

領域に入射し、第2励起パルスは非マルコフ時間領域に入射している場合に対する近似式を求めると、この条件を式で表すと $\tau_c \ll \tau_{32}$ 、 $\tau_c \ll \tau_{32} - \tau_{21}$ 、 $\tau_{21} \ll \tau_c$ である。式(5.273)において、 $R(\tau_{21})$ は $R(\tau_{21}) = (\tau_{21} - \tau_c + \tau_c \exp[-\tau_{21}/\tau_c])/T_2$ で記述されるが、他の部分はマルコフ時間領域に含まれているため $R(t) = t/T_2$ と近似できる。

$$|A(2\tau_{32}, \tau_{21}, \tau_{32})| = \exp \left[- \left\{ 2R(\tau_{21}) + 4\tau_{32}/T_2 + 2(2\tau_{32} - \tau_{21} - \tau_{32})/T_2 - 2(2\tau_{32} - \tau_{21})/T_2 - 2(\tau_{21} + \tau_{32})/T_2 + 2\tau_{32}/T_2 \right\} \right] \\ = \exp \left[- \left\{ \frac{2\tau_{32}}{T_2} - \frac{2\tau_c}{T_2} (1 - \exp[-\tau_{21}/\tau_c]) \right\} \right], \quad (5.277)$$

$$I(\tau_{21}, \tau_{32}) \propto \exp \left[-\frac{4\tau_{32}}{T_2} \right] \exp \left[\frac{4\tau_c}{T_2} (1 - \exp[-\tau_{21}/\tau_c]) \right]. \quad (5.278)$$

この結果は、 $0 < \tau_{21}$ において位相緩和が回復することを表している。 τ_{32} を固定して考えると τ_{21} の増加とともに位相緩和が回復し、 $\exp[-4\tau_{32}/T_2] \exp[4\tau_c/T_2]$ の強度まで回復することが分かる。このように、緩和の初期に第2励起パルスを入射することで位相緩和を制御することができる。ただし、 τ_{21} が τ_{32} に近づいた場合は、次に説明するように逆の振舞いを示す。

第2と第3の励起パルスがともにマルコフ時間領域に入射している場合に対する近似式を求めると、 $\tau_c \ll \tau_{21}$ 、 $\tau_c \ll \tau_{32}$ であるが、2つの差が非マルコフ時間領域に含まれている場合 $\tau_{32} - \tau_{21} \ll \tau_c$ について扱う。式(5.273)において、 $R(t - \tau_{21} - \tau_{32})$ は $R(2\tau_{32} - \tau_{21} - \tau_{32}) = (2\tau_{32} - \tau_{21} - \tau_{32} - \tau_c + \tau_c \exp[-(2\tau_{32} - \tau_{21} - \tau_{32})/\tau_c])/T_2$ で記述されるが、他の部分はマルコフ時間領域に含まれているため $R(t) = t/T_2$ と近似できる。

$$|A(2\tau_{32}, \tau_{21}, \tau_{32})| = \exp \left[- \left\{ 2\tau_{21}/T_2 + 4\tau_{32}/T_2 + 2R(2\tau_{32} - \tau_{21} - \tau_{32}) - 2(2\tau_{32} - \tau_{21})/T_2 - 2(\tau_{21} + \tau_{32})/T_2 + 2\tau_{32}/T_2 \right\} \right] \\ = \exp \left[- \left\{ \frac{2\tau_{32}}{T_2} - \frac{2\tau_c}{T_2} (1 - \exp[-(2\tau_{32} - \tau_{21} - \tau_{32})/\tau_c]) \right\} \right], \quad (5.279)$$

$$I(\tau_{21}, \tau_{32}) \propto \exp \left[-\frac{4\tau_{32}}{T_2} \right] \exp \left[\frac{4\tau_c}{T_2} (1 - \exp[-(\tau_{32} - \tau_{21})/\tau_c]) \right]. \quad (5.280)$$

τ_{32} を固定して考えると τ_{21} が τ_{32} に近づくと、 $\exp[-4\tau_{32}/T_2] \exp[4\tau_c/T_2]$ の強度から最終的に $\exp[-4\tau_{32}/T_2]$ の強度に戻る。つまり、先程とは全く逆の振舞いを示しながら、回復していた位相緩和がもとの強度 $\exp[-4\tau_{32}/T_2]$ に戻る。

以下では近似的な振舞いではなく数値計算の結果について説明する。式(5.276)を確率論的モデルの相関関数を用いて計算した結果を図5.32に示す。 $\tau_{32} = 200$ ps に固定したときの τ_{21} に対する依存性を示した。遅延時間 τ_{21} が $\tau_{21} < \tau_c$ 程度の時間では増加を示し、その後は強度が一定の領域が続く。そして最後に $\tau_{21} < \tau_{32} - \tau_c$ 程度の時間で減少を示していることが分かる。これは上記の近似式と一致した結果であり、 $\tau_{21} = \tau_{32}/2$ に最大を持つ左右対称の依存性を示すことを確認した。これに対して、通常の位相緩和の理論 (T_2 モデル) ではマルコフ時間領域での緩和を仮定しているため、図5.32の破線のように τ_{21} に依らず一定値 $\exp[-4\tau_{32}/T_2]$ を示す。これらの違いから分かるように六光波混合信号の τ_{21} 依存性を測

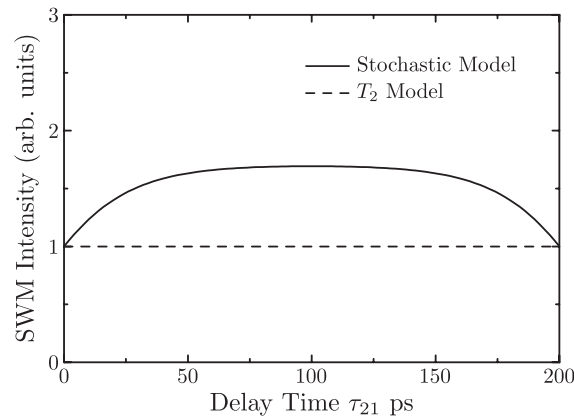


図 5.32: 六光波混合信号の遅延時間依存性の計算結果（実線）。計算には確率論的モデルを用い、 $T_2 = 150$ ps、 $\tau_c = 20$ ps、 $\tau_{32} = 200$ ps の場合について遅延時間 τ_{21} の依存性を計算した。マルコフ近似を用いた通常の位相緩和理論（ T_2 モデル）による計算結果を破線で示した。

定することで、非マルコフ時間領域での相関関数の振舞いを直接調べることができる。これまで確率論的モデルによる相関関数を用いて議論を行ってきたが、実際には位相緩和を引き起こす相互作用の相関関数によって τ_{21} に対する依存性が決定する。

5.8.7 非マルコフ時間領域での位相緩和の測定結果

【四光波混合信号に現れる非マルコフ時間領域】

2 パルス励起の四光波混合信号の測定結果について遅延時間 τ_{21} の依存性を図 5.33 に示す。四光波混合信号は $2k_2 - k_1$ 方向に回折された信号を測定した。緩和の初期である 100 ps 以内の時間領域には指数減衰よりも速い緩和が観測された。100 ps 以降は指数減衰で表されるため、マルコフ時間領域に移行している。図 5.33 の破線はマルコフ時間領域の指数減衰から求めた通常の位相緩和理論（ T_2 モデル）による計算結果である。100 ps 以内の速い緩和は T_2 モデルに一致していないことが分かる。この非指数減衰緩和を示す時間領域は相互作用の相関が維持されている非マルコフ時間領域であると考えられる。しかし、四光波混合信号の結果だけでは非マルコフ時間領域であることを決定できない。例えば、相互作用の相関が維持されていないマルコフ近似で表されるが、緩和形状が図のような非指数減衰を示すだけである場合が考えられる。相互作用の相関が維持された非マルコフ時間領域での緩和であることを決定するには六光波混合測定を行う必要がある。

【六光波混合信号に現れる非マルコフ時間領域】

四光波混合信号に現れた非マルコフ時間領域に対して詳細な議論を行うために、六光波混合信号の τ_{21} 依存性を測定した。六光波混合信号は $2k_3 - 2k_2 + k_1$ 方向に回折された信号を測定した。遅延時間 τ_{21} の依存性について測定した結果を図 5.34 に示す。ここで、遅延時間 τ_{32} は 50 ps に固定している。遅延時間依存性に現れる振動構造は励起子分子ビートによるものである。六光波混合信号に現れる励起子分子ビートについては以前に扱ったので、ここでは詳細な議論を行わない。注目すべき点は励起子分子ビートを除いた信号強度の変化であ

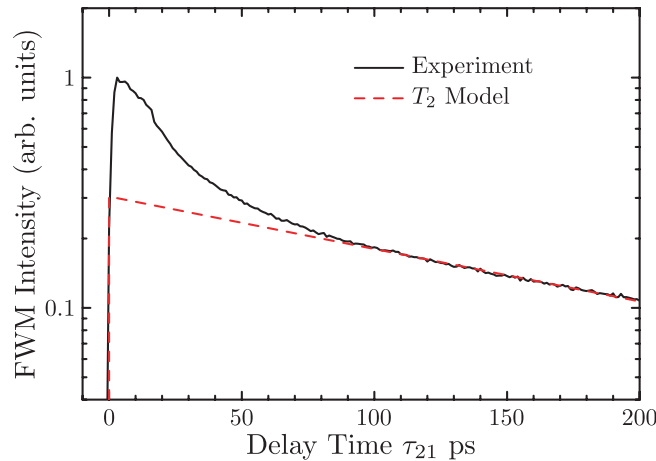


図 5.33: 四光波混合信号の遅延時間依存性。実線は測定結果であり、破線はマルコフ近似を用いた通常の位相緩和理論 (T_2 モデル) による計算結果である。

る。マルコフ近似による通常の位相緩和では、強度は τ_{21} に依らず一定値を示す。これは六光波混合信号の発生時刻が $2\tau_{32}$ に固定されているためである。緩和が仮に指数減衰で表されなくても、マルコフ近似が成り立つ場合は信号の発生時刻が固定されているので信号強度に変化は生じない。しかし、観測された信号は τ_{21} に対して強度の変化を示している。この τ_{21} 依存性に見られる強度の変化は、非マルコフ時間領域の観測に成功したことを意味している。つまり、 τ_{21} の依存性は相互作用の時間的な相関が維持されていることを示す結果である。

六光波混合信号の τ_{21} 依存性を測定することで、四光波混合信号で現れた非指数減衰緩和が非マルコフ時間領域の緩和であることが確かめられた。量子ドットでは励起子間の多体相互作用の影響が小さいので、位相緩和は主にフォノン相互作用によって生じている。測定結果のような τ_{21} に依存した強度の変化を説明するために、量子ドット中の励起子とフォノンの相互作用を微視的に扱った相関関数について議論する。

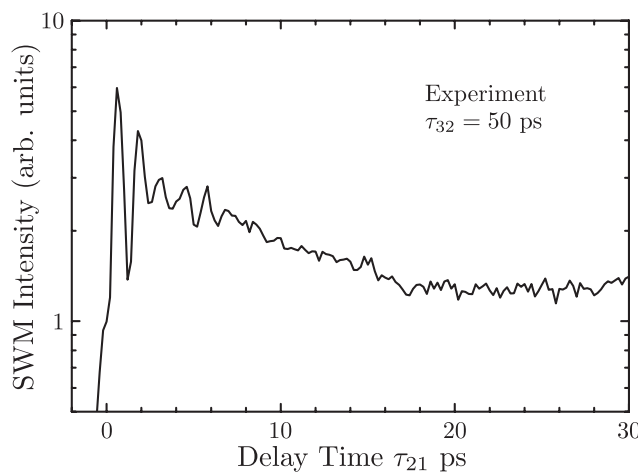


図 5.34: 六光波混合信号の遅延時間依存性。 $\tau_{32} = 50$ ps に固定して、 τ_{21} に対する依存性を測定した。

5.8.8 フォノン相互作用による相関関数

量子ドット中の励起子と結合した音響フォノンについてフォノン相互作用の相関関数を計算する。相関関数に現れる熱浴のトレースを実行するために、フォノンについての多体波動関数を用いる。エネルギー $\hbar\omega_k$ に n_k 個の粒子がいる状態 ($k = 1, 2, 3, \dots$) を $|\{n_1, n_2, n_3, \dots\}\rangle$ と書くことにする。この状態による相関関数の値は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \langle \{n_1, n_2, n_3, \dots\} | V(t_1)V(t_2) | \{n_1, n_2, n_3, \dots\} \rangle \\ &= e^{i\sum_l \omega_l(n_l+1/2)t_1} \sum_k g_k^2 \left((n_k+1)e^{-i\omega_k(t_1-t_2)} + n_k e^{i\omega_k(t_1-t_2)} \right) \\ & \quad \times e^{-i\sum_l \omega_l(n_l+1/2)(t_1-t_2)} e^{-i\sum_l \omega_l(n_l+1/2)t_2} \\ &= \sum_k g_k^2 \left((n_k+1)e^{-i\omega_k(t_1-t_2)} + n_k e^{i\omega_k(t_1-t_2)} \right). \end{aligned} \quad (5.281)$$

粒子数の和を計算することで熱浴のトレースは次のように求まる。

$$\begin{aligned} \langle V(t_1)V(t_2) \rangle &= \text{Tr}_R[V(t_1)V(t_2)\rho_R] \\ &= \left(\sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \right) \langle \{n_1, n_2, n_3, \dots\} | V(t_1)V(t_2)\rho_R | \{n_1, n_2, n_3, \dots\} \rangle \\ &= \sum_k g_k^2 \left((n(\omega_k)+1)e^{-i\omega_k(t_1-t_2)} + n(\omega_k)e^{i\omega_k(t_1-t_2)} \right). \end{aligned} \quad (5.282)$$

ここで、 $n(\omega_k)$ はエネルギー $\hbar\omega_k$ のフォノンに対するボース・アインシュタイン分布関数であり、次のように定義される。

$$n(\omega_k) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1}. \quad (5.283)$$

また、以前説明したようにフォノン相互作用が一度しか現れない $\langle V \rangle$ はゼロである。式 (5.282) から、相関関数 $\langle V(t_1)V(t_2) \rangle - \langle V \rangle^2$ が $i(t_1-t_2)$ の関数であることが分かる。これが積分領域を移動するとき用いた結果である。相互作用のスペクトル分布 $I_{\text{ex-ph}}(\omega) = \sum_k g_k^2 \delta(\omega - \omega_k)$ を用いると、熱浴のトレースは最終的に次のように書ける。

$$\langle V(t_1)V(t_2) \rangle = \int d\omega I_{\text{ex-ph}}(\omega) \left((n(\omega)+1)e^{-i\omega(t_1-t_2)} + n(\omega)e^{i\omega(t_1-t_2)} \right). \quad (5.284)$$

相互作用のスペクトル分布について議論を行う。量子ドット中の励起子は量子ドットによって形成されるポテンシャルに閉じ込められているため、特定のエネルギーの音響フォノンと強く結合するようになる。変形ポテンシャルによる結合をもとにしたフォノン相互作用のスペクトル分布 $I_{\text{ex-ph}}(\omega) = \sum_k g_k^2 \delta(\omega - \omega_k)$ として次の分布を用いる。

$$I_{\text{ex-ph}}(\omega) = \alpha^2 \hbar^2 \omega \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_{\text{ph}})^2}{\sigma_{\text{ph}}^2} \right]. \quad (5.285)$$

ここで、分布の中心エネルギーを $\hbar\omega_{\text{ph}}$ とし、スペクトルの幅を $\hbar\sigma_{\text{ph}}$ とした。 α は無次元の相互作用係数である。

相関関数の積分 $S(t)$ は次のように求まる。

$$\begin{aligned}
S(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle V(t_1)V(t_2) \rangle \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\omega I_{\text{ex-ph}}(\omega) \left\{ -i\frac{t}{\omega} + \frac{1}{\omega^2}(n(\omega) + 1)(1 - e^{-i\omega t}) + \frac{1}{\omega^2}n(\omega)(1 - e^{i\omega t}) \right\}.
\end{aligned} \tag{5.286}$$

実部 $R(t) = \text{Re}[S(t)]$ と虚部 $I(t) = \text{Im}[S(t)]$ は、それぞれ次のように求まる。

$$R(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\omega I_{\text{ex-ph}}(\omega) \frac{1 - \cos[\omega t]}{\omega^2} (2n(\omega) + 1), \tag{5.287}$$

$$I(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\omega I_{\text{ex-ph}}(\omega) \left[-\frac{t}{\omega} + \frac{\sin[\omega t]}{\omega^2} \right]. \tag{5.288}$$

この実部 $R(t)$ を計算することで、時間積分型の四光波混合信号と六光波混合信号の遅延時間依存性を求めることができる。ここで、以上の解析は純位相緩和に対する扱いであることに注意しなければならない。位相緩和には純位相緩和とエネルギー緩和の両方が含まれている。量子ドットではエネルギー緩和時間 T_1 が位相緩和時間 T_2 と同程度であるため、 T_2 に含まれる T_1 の影響を無視できない。純位相緩和がない場合は $T_2 = 2T_1$ であることを考慮すると、時間積分型の信号強度について四光波混合信号には $\exp[-4\tau_{21}/(2T_1)]$ の因子を掛ける必要がある。同様に、六光波混合信号には $\exp[-4\tau_{32}/(2T_1)]$ の因子が必要である。3パルスの四光波混合測定の結果から、エネルギー緩和時間 T_1 は Y 励起子に対して 1081 ps であることが分かっている。このエネルギー緩和の影響を考慮して解析を行う。

5.8.9 非マルコフ時間領域の緩和に対する数値計算

励起子と結合するフォノン分布の中心エネルギー $\hbar\omega_{\text{ph}}$ は量子ドット中の電子系のエネルギー構造を考えることで理解できる。以前に議論した量子ビートの測定によって、量子ドット中の励起子は X 励起子と Y 励起子に微細構造分裂していることが分かっている。フォノンの結合は電子系の共鳴準位が存在することで強くなるため、微細構造分裂エネルギー $\hbar\Delta_{XY}$ と一致したエネルギーのフォノンが強く結合するようになる。この状況を考慮して、以下では $\hbar\omega_{\text{ph}} = \hbar\Delta_{XY} = 87 \mu\text{eV}$ として計算を行う。

四光波混合信号と六光波混合信号に対する数値計算の結果を図 5.35 に示す。量子ドット中のフォノンの分布を考慮することで、四光波混合信号の測定で観測された速い減衰を再現することができた。計算に用いた値は $\alpha = 0.1$ 、 $\sigma_{\text{ph}}/\omega_{\text{ph}} = 0.7$ であり、温度には実際の測定温度を用いた。緩和が進行してマルコフ時間領域に到達すると、通常の位相緩和理論と同じ指数減衰を示すことも再現している。図 5.35(b) に示した六光波混合信号の強度変化についても実験結果と同様の結果が得られている。ここで注目すべき点は、強度が減少傾向を示している点である。図 5.32 に示した確率論的モデルでは τ_{21} の増加とともに強度が増加する結果が得られていた。しかし、図 5.34 の実験結果と図 5.35(b) の計算結果が示すように、量子ドットでは確率論的モデルの場合とは逆に減少傾向が現れている。バルク物質では確率論的モデル型の非マルコフ性として増加傾向が観測されるため、このような減少傾向は量子ドットの状態を反映した現象である。遅延時間依存性に見られるこの減少傾向は励起子と結合する音響フォノンの分布が変化することで生じている。バルク物質のフォノン相互作用の分布では原点にピークを持つが、量子ドットでは離散的な励起子状態によって特定の周波

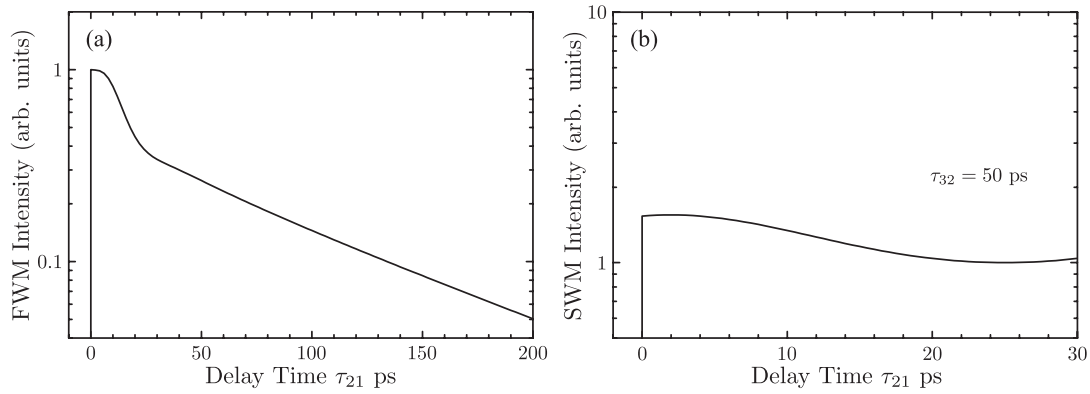


図 5.35: (a) 四光波混合信号と (b) 六光波混合信号の遅延時間依存性の数値計算結果。相互作用係数を $\alpha = 0.1$ とし、フォノン分布の中心エネルギー $\hbar\omega_{\text{ph}}$ を基準としたスペクトル幅を $\sigma_{\text{ph}}/\omega_{\text{ph}} = 0.7$ とした。六光波混合信号は $\tau_{32} = 50$ ps に固定して、 τ_{21} に対する依存性を計算した。六光波混合信号の強度は 25 ps における強度で規格化している。

数にピークを持つ分布になる。この特定の周波数のフォノンと強く結合することで、励起子の位相緩和にはフォノンのエネルギーに対応した振動構造が現れるようになる。実験結果のような振動を示さない速い減衰形状は、フォノン分布のスペクトル幅が広いことを意味している。フォノンの分布が十分に鋭いピークを持つ場合は振動構造が現れると予想されるが、幅の広い分布を持つ場合は特定の振動数に制限されないために速い減衰形状になる。以下では、相互作用係数 α とスペクトル幅 $\hbar\sigma_{\text{ph}}$ について、数値計算を用いたより詳細な議論を行う。

【フォノン分布の相互作用係数 α に対する緩和形状の変化】

相互作用係数 α に対する緩和形状の変化を調べるために、異なる相互作用係数に対して数値計算を行った。相互作用係数が $\alpha = 0.08, 0.1, 0.12$ の場合について行った四光波混合信号と六光波混合信号の計算結果を図 5.36 に示す。スペクトル幅は $\sigma_{\text{ph}}/\omega_{\text{ph}} = 0.7$ に固定して

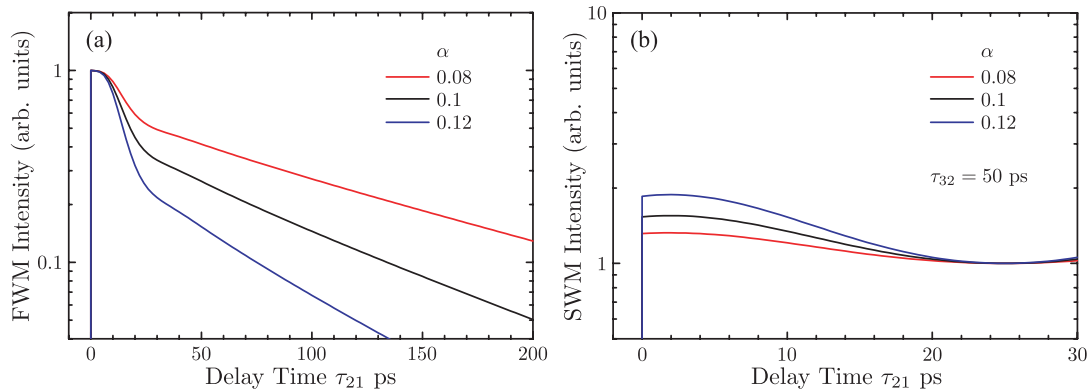


図 5.36: (a) 四光波混合信号と (b) 六光波混合信号の遅延時間依存性の数値計算結果。相互作用係数 α が 0.08, 0.1, 0.12 の場合について示した。六光波混合信号は $\tau_{32} = 50$ ps に固定して、 τ_{21} に対する依存性を計算した。六光波混合信号の強度は 25 ps における強度で規格化している。

いる。四光波混合信号と六光波混合信号の両方で、 α の増加とともに非マルコフ時間領域に現れる減衰の変化量が増加している。これは α が励起子とフォノンの結合強度を決定しているためである。この結合強度の増加による変化は、四光波混合信号のマルコフ時間領域にも位相緩和時間の減少として現れている。

【フォノン分布のスペクトル幅 $\hbar\sigma_{\text{ph}}$ に対する緩和形状の変化】

スペクトル幅 $\hbar\sigma_{\text{ph}}$ に対する緩和形状の変化を調べるために、異なるスペクトル幅に対して数値計算を行った。フォノン分布の中心エネルギー $\hbar\omega_{\text{ph}}$ を基準として、 $\sigma_{\text{ph}}/\omega_{\text{ph}} = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ の場合について行った四光波混合信号と六光波混合信号の計算結果を図 5.37 に示す。相互作用係数は $\alpha = 0.1$ に固定している。図 5.37(a) に示した四光波混合信号の計算結果を見ると、狭いスペクトル幅を持つ $\sigma_{\text{ph}}/\omega_{\text{ph}} = 0.5$ の場合は、フォノンのエネルギーに対応した周期の振動構造が現れていることが分かる。これは、結合するフォノンの分布がエネルギー $\hbar\omega_{\text{ph}}$ のフォノンに集中するためである。スペクトル幅 $\hbar\sigma_{\text{ph}}$ の増加とともにこの振動構造は消え、実験で観測された速い減衰が残る。また、マルコフ時間領域の指数減衰はスペクトル幅の増加によって速い減衰に変わる結果が得られた。これは位相緩和時間 T_2 が $I_{\text{ex-ph}}(\omega)/\omega$ の $\omega = 0$ における値によって決定するからである。スペクトル幅の増加とともに、 $\omega = 0$ の値が増加することで、位相緩和時間が減少する。このように四光波混合信号はフォノン分布のスペクトル幅に対して明確な依存性を示したが、六光波混合信号では図 5.37(b) に示すようにスペクトル幅に対してほとんど変化が現れなかった。これは六光波混合信号の変化がスペクトル幅ではなく主に相互作用係数によって決定していることを表している。

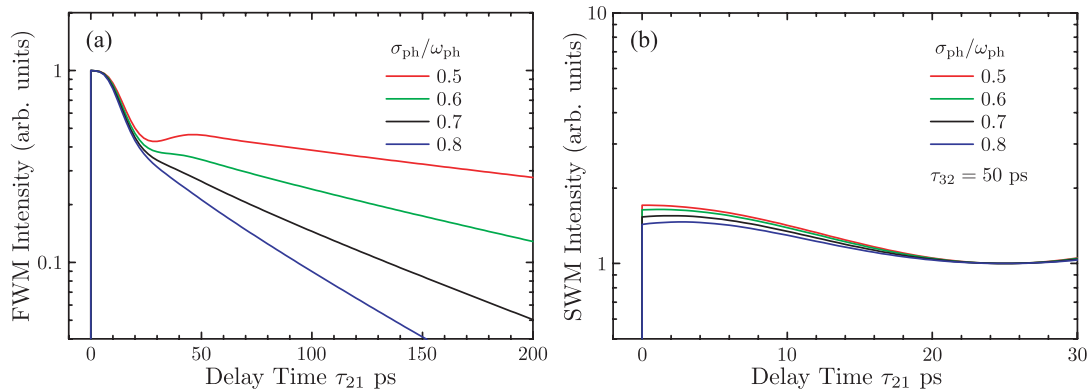


図 5.37: (a) 四光波混合信号と (b) 六光波混合信号の遅延時間依存性の数値計算結果。フォノン分布の中心エネルギー $\hbar\omega_{\text{ph}}$ を基準として、スペクトル幅が $\sigma_{\text{ph}}/\omega_{\text{ph}} = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ の場合について示した。六光波混合信号は $\tau_{32} = 50$ ps に固定して、 τ_{21} に対する依存性を計算した。六光波混合信号の強度は 25 ps における強度で規格化している。

【フォノン分布のスペクトル形状】

以上の議論では、フォノン相互作用のスペクトル分布にガウス関数を仮定することで実験結果を定性的に説明した。緩和形状に対するより精密な議論を行うには、ガウス関数ではなく図 5.38(a) に示すような変調させたスペクトル分布が必要になる。図 5.38(a) の黒線 (Gaussian) は上述の議論で用いた $I_{\text{ex-ph}}(\omega)/\alpha^2\hbar^2\omega = \exp[-(\omega - \omega_{\text{ph}})^2/\sigma_{\text{ph}}^2]$ のスペクトル

であり、赤線 (Modified Function) は $I_{\text{ex-ph}}(\omega)/\alpha^2\hbar^2\omega = \exp[-(\omega - \omega_{\text{ph}})^4/\sigma_{\text{ph}}^4]$ のスペクトルである。 $\alpha = 0.1$ に固定し、前者は $\sigma_{\text{ph}}/\omega_{\text{ph}} = 0.7$ 、後者は $\sigma_{\text{ph}}/\omega_{\text{ph}} = 0.75$ の場合を計算した。ガウス関数のスペクトルと比較して、変調関数のスペクトルは「 $\omega = 0$ における値が小さく、低エネルギーフォノンの結合が強い」という特徴を持つ。これらの関数を用いた四光波混合信号に対する数値計算の結果を図 5.38(b) に示す。変調関数を用いた場合はガウス関数を用いた場合よりも、マルコフ時間領域の位相緩和時間 T_2 が長くなっている。これは「 $\omega = 0$ における値が小さい」ことに起因している。さらに、非マルコフ時間領域の緩和形状について実験結果と一致した結果を得ることができた。これは「低エネルギーフォノンの結合が強い」ことに起因している。高エネルギーフォノンによる急速な減衰から低エネルギーフォノンによる緩やかな減衰まで連続的につながることで、非マルコフ時間領域の緩和形状が形成されている。このように、実験によって得られた緩和形状と一致した計算を行うことで、フォノン相互作用のスペクトル分布を正確に決定することができる。

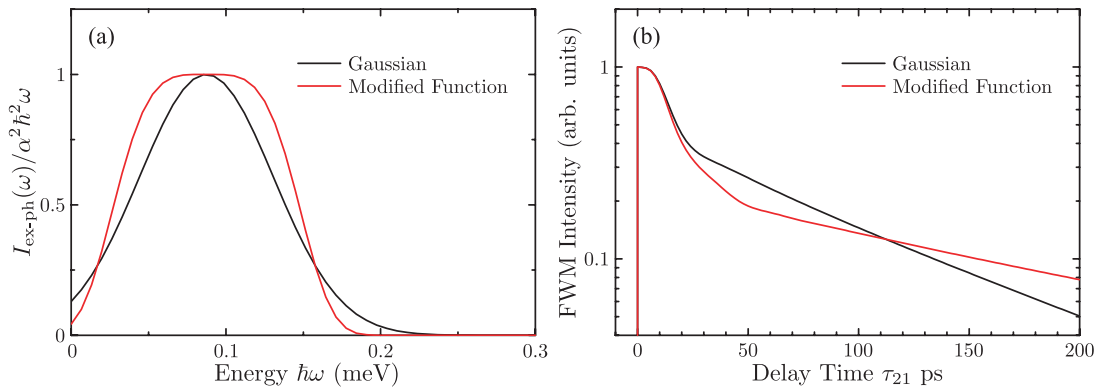


図 5.38: (a) 結合するフォノンの分布関数と (b) 四光波混合信号の遅延時間依存性の数値計算結果。 $I_{\text{ex-ph}}(\omega)/\alpha^2\hbar^2\omega$ についてガウス関数の場合 (黒線) と変調関数の場合 (赤線) を計算した。

5.9 まとめ

多重積層 InAs 量子ドットを試料として用い、励起子の位相緩和過程について研究を行った。まず、量子ドット中の励起子状態を明らかにするために量子ドットに加わる歪みが異なる試料に対して四光波混合測定を行った。測定の結果、位相緩和の異なる時間範囲で 2 種類の量子ビートが観測された。50 ps 程度の周期を持つ量子ビートは X 偏光と Y 偏光の励起では現れず、斜め 45° の直線偏光である D 偏光で観測された。このことから成長面内の X 方向と Y 方向に特徴付けられた励起子による量子ビートであることが分かった。励起偏光と対応させてそれぞれの励起子を X 励起子と Y 励起子と呼ぶことにする。観測された量子ビートから X 励起子と Y 励起子がエネルギー的に分裂していることが分かった。このエネルギー分裂は量子ドットの形状が異方的になることで生じ、微細構造分裂と呼ばれている。遅延時間 6 ps 以内には励起子分子による量子ビートが観測された。これは励起子から基底状態への遷移における信号光と励起子分子から励起子への遷移で生じる信号光が干渉することで生じる量子ビートである。励起子分子による量子ビートの周期は 1 ps 程度であり、励起子分子束縛エネルギーに対応している。

試料に用いた多重積層量子ドットは量子ドット層どうし間に成長させるスペーサー層の組成を変えることで、量子ドットに加わる歪みの大きさを制御することができる。この手法により作製した5つの試料を対象に、量子ビートの測定を行った。その結果、量子ドットとスペーサー層の格子不整合を増加させると微細構造分裂が大きくなることが分かった。また励起子分子束縛エネルギーは歪みに対して大きな変化は示さなかった。次に励起子状態の歪み依存性を明らかにするために、四光波混合信号の励起偏光依存性を測定した。2つの励起パルスにはともに平行した直線偏光を用いた。励起偏光依存性の測定から、 X 偏光で信号が最小となり、 Y 偏光で最大になる結果が得られた。この信号強度の異方性は X 励起子と Y 励起子の双極子モーメントの大きさが異なることが原因で生じている。双極子モーメントの違いを理論的に計算するために、重い正孔励起子と軽い正孔励起子の歪みによる混合を考慮した。量子ドット成長面である (311) 面での結晶の対称性では2種類の歪みが関与していることが分かった。歪みによる重い正孔励起子と軽い正孔励起子の混合を考慮した理論式をもとに、四光波混合信号の励起偏光依存性について数値計算を行った。測定結果に対するフィッティングから、格子不整合の増加に対応して混合が強くなることを明らかにした。この混合によって X 励起子と Y 励起子の双極子モーメントの大きさは差が広がる結果になる。以上の歪みに対する依存性の測定を通して、量子ドットに生成された励起子状態のエネルギー構造と光学的特性を明らかにした。

歪み依存性の測定から明らかになった励起子状態と励起子分子状態を用いて、励起子分子ビートの制御実験を行った。測定では3つの励起パルスを用いた六光波混合を行った。四光波混合では励起子分子ビートは6 ps 程度の遅延時間で減衰してしまい、それ以上長い遅延時間では励起子分子ビートを観測することができなかった。これに対して、六光波混合による励起子分子ビートの制御を行うことで、緩和が進んだ長時間の遅延に対しても励起子分子ビートを発生させることに成功した。さらに、量子ビートの初期位相を制御することで、任意の遅延時間における信号強度を制御することができることを示した。

以上の測定に対する解析では、位相緩和を現象論的に扱ったマルコフ近似で説明していた。しかし、位相緩和を引き起こす相互作用の時間的な相関が維持されている場合は、相互作用の相関について微視的な振舞いを議論しなければならない。四光波混合測定の結果、100 ps 以内の緩和はマルコフ近似で表されない速い緩和が観測された。また、六光波混合信号の遅延時間依存性の測定から、通常位相緩和理論では説明できない強度変化を観測した。この遅延時間依存性の測定結果は、観測された強度の変化が相互作用の相関が維持されている非マルコフ時間領域での緩和であることを明確に示している。位相緩和を微視的に扱うために、量子ドット中の励起子とフォノンの相互作用について解析を行った。量子ドット中のフォノンの分布を考慮した数値計算を行うことで、実験で得られた非マルコフ時間領域の緩和形状を再現することに成功した。六光波混合信号の遅延時間依存性に対する計算結果から、励起子が量子ドット内に閉じ込められることで結合する音響フォノン分布に変化が生じていることを明らかにした。

6

結論

本研究は光パルスによって半導体に生成された励起子について実験及び理論的考察をもとにコヒーレント過渡現象の機構を解析したものである。実験では GaSe、ZnSe 薄膜、InAs 量子ドットの3つの物質を用いて、多光波混合法による位相緩和の測定を行った。

層状半導体 GaSe に対する実験では、位相緩和に現れる非マルコフ時間領域からマルコフ時間領域への移行に伴う変化について時間分解型と周波数分解型の測定をもとに解析を行った。この時間領域の移行によって、スペクトルの線幅が鋭化することを観測した。通常のマコフ近似による位相緩和理論ではスペクトル形状の変化を説明できないため、スペクトルの鋭化は位相緩和を微視的な過程として扱わなければならないことを表す結果である。励起子とフォノンの相互作用による位相緩和を微視的に扱うことで、相互作用の時間的な相関が維持されている時間領域ではスペクトル線幅が広がることを明らかにした。緩和の初期では相関が維持されているために幅の広いスペクトルになり、その後に緩和が進むと相互作用の相関が失われることで通常のスペクトル幅に戻ることが分かった。このように相互作用の相関が明確に観測されたのは、層状に積層する GaSe 中で励起子が擬2次的に閉じ込められていることが影響している。運動の制限された励起子に音響フォノンの集団が結合した状態を形成することで、GaSe ではフォノン相互作用の相関が顕著に現れるようになった。この非マルコフ時間領域に現れる変化は、GaSe に限らず2次元構造である半導体量子井戸においても同様に観測されると期待している。

ZnSe 薄膜に対する実験では、生成される励起子ポラリトンの初期過程について解析した。周波数分解型の測定によって、下枝と中枝のポラリトンのピーク強度が時間に依存して入れ替わることを観測した。光学許容な励起子と光子が結合した状態は励起パルスによって初めに生成される。その後、励起子間相互作用によって光学禁制な励起子と混合することでスペクトルの変化を生じることが分かった。励起子と光子の状態変化を扱った数値計算を行うことで、この動的な混合によって下枝と中枝のポラリトンピークが形成されることを明らかにした。本研究で対象としたのは伝播を伴うバルク物質の励起子ポラリトンである。励起子と光子の結合は微小共振器を用いて強くすることができるので、微小共振器ポラリトンに対するコヒーレント分光を行うことで励起子と光子の全体の系に対するさらなる理解が得られると考えられる。

InAs 量子ドットに対する実験では、励起子状態の歪み依存性について四光波混合測定を行った。測定には量子ドットの作製段階で歪みの大きさを制御した5つの試料を用いた。観測された量子ビートを解析することで、励起子の微細構造分裂エネルギーと励起子分子束縛エネルギーを求めた。これにより、量子ドット中に生成された励起子状態のエネルギー構造を明らかにした。励起偏光の角度に対する依存性の測定では、歪みの増加に伴って四光波混合信号の光学的異方性が強くなる結果が得られた。歪みに対する信号強度の変化を解析することで、歪みの増加に伴って価電子帯の重い正孔と軽い正孔の混合が強まることを明らかにした。量子ドットの光学的異方性とエネルギー構造の解析は、単一量子ドットの分光で行わ

れることが多く、集団量子ドットに対する測定は困難であった。本研究は集団の量子ドットを対象にしたものであり、四光波混合信号の励起偏光依存性の測定が量子ドットの光学的異方性とエネルギー構造の解析に有力な方法であることを示した。

上述の実験によって明らかになった InAs 量子ドット中の励起子状態と励起子分子状態に対して、励起子分子ビートの制御を行った。四光波混合測定では励起子分子ビートは 6 ps 以内に消失してしまうが、3つの励起パルスを用いた六光波混合測定を行うことで励起子分子ビートを持続させることに成功した。これまで励起子分子ビートに対する制御法はほとんど報告されていなかったが、本研究によって初めて六光波混合法を用いた励起子分子の制御法が示された。

InAs 量子ドット中の励起子に対する位相緩和測定では、緩和の初期に速い減衰が観測された。六光波混合信号の遅延時間依存性の測定によって、この緩和は相互作用の相関が持続されている時間領域の緩和であることが分かった。量子ドット中の励起子と結合する音響フォノンの分布を考慮することで、四光波混合信号と六光波混合信号に現れる緩和形状を説明することに成功した。層状半導体 GaSe と InAs 量子ドットはともに、フォノン相互作用が位相緩和に大きな影響を与えている。それぞれの物質に対応したフォノン分布を考慮することで、励起子とフォノンの相互作用の微視的な挙動について統一的に説明することができた。このことから、本研究で用いたフォノン相互作用の相関に対する扱いは物質に制限されずに適用できることが示された。

以上の実験によって、励起子の位相緩和に現れるフォノン相互作用と励起子間相互作用の微視的な過程を解析した。観測された現象は物質固有のものではないので、他の物質においても同様の現象が期待される。複数の物質に対して相互作用の相関を測定することで、相関の持続時間に関してさらに詳細な議論が可能になると考えている。

A

非可換演算子の扱い

A.1 非可換演算子の展開

X, Y, Z を非可換演算子とする。これらの指数関数の積を1つの指数関数で表す場合は次のように展開される。

$$\begin{aligned} \exp[X] \exp[Y] &= \exp \left[(X + Y) + \frac{1}{2}[X, Y] + \frac{1}{12}([X, [X, Y]] + [Y, [Y, X]]) + \dots \right] \\ &= \exp \left[(X + Y) + \frac{1}{2}[X, Y] + \mathcal{O}(3; X, Y) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$\begin{aligned} \exp[X] \exp[Y] \exp[Z] &= \exp \left[(X + Y + Z) + \frac{1}{2}[X, Y] + \frac{1}{2}[X, Z] + \frac{1}{2}[Y, Z] \right. \\ &\quad \left. + \mathcal{O}(3; X, Y, Z) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

ここで、交換関係は任意の演算子 X, Y に対して $[X, Y] = XY - YX$ と定義している。 X と Y から作られる3次以上の項を $\mathcal{O}(3; X, Y)$ とし、 X と Y と Z から作られる3次以上の項を $\mathcal{O}(3; X, Y, Z)$ とした。

A.2 キュムラント展開

任意の物理量 a の期待値を $\langle a \rangle$ と表すことにする。物理量 x に対して

$$\Phi(\xi) = \langle e^{i\xi x} \rangle, \quad (\text{A.3})$$

を考える。これは特性関数と呼ばれる量であり、 ξ は実数のパラメータである。指数関数を展開することで

$$\Phi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \langle x^n \rangle, \quad (\text{A.4})$$

が得られる。一方で $\ln[\Phi(\xi)]$ を次のように展開する。

$$\ln[\Phi(\xi)] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c. \quad (\text{A.5})$$

ここで、 $\langle x^n \rangle_c$ は n 次のキュムラントと呼ばれ、次のように計算される。

$$\langle x^n \rangle_c = (-i)^n \left[\frac{d^n \ln[\Phi(\xi)]}{d\xi^n} \right]_{\xi=0}. \quad (\text{A.6})$$

式 (A.5) から、特性関数は次のようになる。

$$\Phi(\xi) = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \right]. \quad (\text{A.7})$$

式 (A.4) と式 (A.7) を比較することで、 n 次のキュムラントを求めることができる。1 次、2 次、3 次のキュムラントは次のようになる。

$$\langle x \rangle_c = \langle x \rangle, \quad (\text{A.8})$$

$$\langle x^2 \rangle_c = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \quad (\text{A.9})$$

$$\langle x^3 \rangle_c = \langle x^3 \rangle - 3\langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3. \quad (\text{A.10})$$

演算子 X の指数関数について実際にキュムラント展開を計算する。上述のキュムラント展開で $\xi = 1$ とし、 x に演算子として $-iX$ を代入することで次のように求まる。

$$\langle e^X \rangle = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle X^n \rangle_c \right], \quad (\text{A.11})$$

$$\langle X \rangle_c = \langle X \rangle, \quad (\text{A.12})$$

$$\langle X^2 \rangle_c = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2, \quad (\text{A.13})$$

$$\langle X^3 \rangle_c = \langle X^3 \rangle - 3\langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2\langle X \rangle^3. \quad (\text{A.14})$$

ここで、任意の演算子 A に対する期待値を $\langle A \rangle$ と表している。キュムラント展開を 2 次まで行う場合は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle e^X \rangle &= \exp \left[\langle X \rangle_c + \frac{1}{2} \langle X^2 \rangle_c + \mathcal{O}(X^3) \right] \\ &= \exp \left[\langle X \rangle + \frac{1}{2} (\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2) + \mathcal{O}(X^3) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

ここで、 X の 3 次以上の項を $\mathcal{O}(3; X)$ とした。

A.3 指数の演算子の計算

A.3.1 2 つの指数演算子に対する計算

2 つの指数演算子の積の期待値は非可換演算子の展開を用いて次のように書ける。

$$\langle e^A e^B \rangle = \left\langle \exp \left[A + B + \frac{1}{2} [A, B] + \mathcal{O}(3; A, B) \right] \right\rangle. \quad (\text{A.16})$$

ここで、 A と B から作られる 3 次以上の項を $\mathcal{O}(3; A, B)$ とした。この期待値に対してキュムラント展開を行う。 $X = A + B + (1/2)[A, B] + \mathcal{O}(3; A, B)$ とおくと 1 次と 2 次の期待値

は次のようになる。

$$\begin{aligned}\langle X \rangle &= \left\langle A + B + \frac{1}{2}[A, B] + \mathcal{O}(3; A, B) \right\rangle \\ &= \left\langle A + B + \frac{1}{2}AB - \frac{1}{2}BA + \mathcal{O}(3; A, B) \right\rangle,\end{aligned}\quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned}\langle X^2 \rangle &= \left\langle \left(A + B + \frac{1}{2}[A, B] + \mathcal{O}(3; A, B) \right)^2 \right\rangle \\ &= \left\langle (A + B)^2 + \mathcal{O}(3; A, B) \right\rangle \\ &= \left\langle A^2 + AB + BA + B^2 + \mathcal{O}(3; A, B) \right\rangle.\end{aligned}\quad (\text{A.18})$$

よってキュムラント展開を2次まで行った場合は次のように求まる。

$$\begin{aligned}\langle e^A e^B \rangle &= \langle e^X \rangle \\ &= \exp \left[\langle X \rangle + \frac{1}{2} \left(\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \right) + \mathcal{O}(X^3) \right] \\ &= \exp \left[\langle A \rangle + \langle B \rangle - \frac{1}{2} \left(\langle A \rangle + \langle B \rangle \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left(\langle A^2 \rangle + 2\langle AB \rangle + \langle B^2 \rangle \right) + \langle \mathcal{O}(3; A, B) \rangle \right] \\ &= \exp \left[\langle A \rangle + \langle B \rangle + \frac{1}{2} \left\{ \left(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \right) + 2 \left(\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 \right) \right\} + \langle \mathcal{O}(3; A, B) \rangle \right] \\ &= \exp \left[\langle A \rangle + \langle B \rangle \right] \exp \left[\frac{1}{2} \left\{ \left(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \right) + 2 \left(\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 \right) \right\} \right] \exp \left[\langle \mathcal{O}(3; A, B) \rangle \right] \\ &\simeq \exp \left[\langle A \rangle + \langle B \rangle \right] \exp \left[\frac{1}{2} \left\{ \left(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \right) + 2 \left(\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 \right) \right\} \right].\end{aligned}\quad (\text{A.19})$$

A.3.2 3つの指数演算子に対する計算

3つの指数演算子の場合も非可換演算子の展開を用いて次のように書ける。

$$\langle e^A e^B e^C \rangle = \left\langle \exp \left[A + B + C + \frac{1}{2} \left([A, B] + [A, C] + [B, C] \right) + \mathcal{O}(3; A, B, C) \right] \right\rangle. \quad (\text{A.20})$$

ここで、 A と B と C から作られる3次以上の項を $\mathcal{O}(3; A, B, C)$ とした。2つの指数演算子の場合と同様に、キュムラント展開を行う。 $X = A + B + C + (1/2)([A, B] + [A, C] +$

$[B, C] + \mathcal{O}(3; A, B, C)$ とおくと 1 次と 2 次の期待値は次のようになる。

$$\begin{aligned}\langle X \rangle &= \left\langle A + B + C + \frac{1}{2}([A, B] + [A, C] + [B, C]) + \mathcal{O}(3; A, B, C) \right\rangle \\ &= \left\langle A + B + C + \frac{1}{2}(AB - BA + AC - CA + BC - CB) + \mathcal{O}(3; A, B, C) \right\rangle,\end{aligned}\tag{A.21}$$

$$\begin{aligned}\langle X^2 \rangle &= \left\langle \left\{ A + B + C + \frac{1}{2}([A, B] + [A, C] + [B, C]) + \mathcal{O}(3; A, B, C) \right\}^2 \right\rangle \\ &= \left\langle (A + B + C)^2 + \mathcal{O}(3; A, B, C) \right\rangle \\ &= \left\langle A^2 + B^2 + C^2 + AB + BA + AC + CA + BC + CB + \mathcal{O}(3; A, B, C) \right\rangle.\end{aligned}\tag{A.22}$$

よってキュムラント展開を 2 次まで行った場合は次のように求まる。

$$\begin{aligned}\langle e^A e^B e^C \rangle &= \langle e^X \rangle \\ &= \exp \left[\langle X \rangle + \frac{1}{2}(\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2) + \mathcal{O}(X^3) \right] \\ &= \exp[\langle A \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle] \exp \left[\frac{1}{2} \left\{ (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) + (\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (\langle C^2 \rangle - \langle C \rangle^2) + 2(\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle) + 2(\langle AC \rangle - \langle A \rangle \langle C \rangle) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2(\langle BC \rangle - \langle B \rangle \langle C \rangle) \right\} \right] \exp[\langle \mathcal{O}(3; A, B, C) \rangle] \\ &\simeq \exp[\langle A \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle] \exp \left[\frac{1}{2} \left\{ (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) + (\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (\langle C^2 \rangle - \langle C \rangle^2) + 2(\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle) + 2(\langle AC \rangle - \langle A \rangle \langle C \rangle) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2(\langle BC \rangle - \langle B \rangle \langle C \rangle) \right\} \right].\end{aligned}\tag{A.23}$$

参考文献

- [1] E. L. Hahn, Phys. Rev. **80**, 580 (1950).
- [2] N. A. Kurnit, I. D. Abella, and S. R. Hartmann, Phys. Rev. Lett. **13**, 567 (1964).
- [3] L. Schultheis, A. Honold, J. Kuhl, K. Köhler, and C. W. Tu, Phys. Rev. B **34**, 9027 (1986).
- [4] S. Rudin, T. L. Reinecke, and B. Segall, Phys. Rev. B **42**, 11218 (1990).
- [5] H. P. Wagner, A. Schätz, R. Maier, W. Langbein, and J. M. Hvam, Phys. Rev. B **57**, 1791 (1998).
- [6] L. Bányai, D. B. Tran Thoai, E. Reitsamer, H. Haug, D. Steinbach, M. U. Wehner, M. Wegener, T. Marschner, and W. Stolz, Phys. Rev. Lett. **75**, 2188 (1995).
- [7] D. Steinbach, G. Kocherscheidt, M. U. Wehner, H. Kalt, M. Wegener, K. Ohkawa, D. Hommel, and V. M. Axt, Phys. Rev. B **60**, 12079 (1999).
- [8] M. U. Wehner, M. H. Ulm, D. S. Chemla, and M. Wegener, Phys. Rev. Lett. **80**, 1992 (1998).
- [9] Y. Ogawa and F. Minami, Phys. Rev. B **75**, 073302 (2007).
- [10] L. Schultheis, J. Kuhl, A. Honold, and C. W. Tu, Phys. Rev. Lett. **57**, 1635 (1986).
- [11] H. Wang, K. Ferrio, D. G. Steel, Y. Z. Hu, R. Binder, and S. W. Koch, Phys. Rev. Lett. **71**, 1261 (1993).
- [12] M. Wegener, D. S. Chemla, S. Schmitt-Rink, and W. Schäfer, Phys. Rev. A **42**, 5675 (1990).
- [13] K. Bott, O. Heller, D. Bennhardt, S. T. Cundiff, P. Thomas, E. J. Mayer, G. O. Smith, R. Eccleston, J. Kuhl, and K. Ploog, Phys. Rev. B **48**, 17418 (1993).
- [14] E. J. Mayer, G. O. Smith, V. Heuckeroth, J. Kuhl, K. Bott, A. Schulze, T. Meier, D. Bennhardt, S. W. Koch, P. Thomas, R. Hey, and K. Ploog, Phys. Rev. B **50**, 14730 (1994).
- [15] Th. Östreich, K. Schönhammer, and L. J. Sham, Phys. Rev. B **58**, 12920 (1998).
- [16] J. M. Shacklette and S. T. Cundiff, Phys. Rev. B **66**, 045309 (2002).

- [17] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 2009), 5th ed.
- [18] M. Aihara, Phys. Rev. B **25**, 53 (1982).
- [19] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [20] D. B. Turner and K. A. Nelson, Nature (London) **466**, 1089 (2010).
- [21] H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami, Phys. Rev. Lett. **107**, 037402 (2011).
- [22] V. O. Lorenz and S. T. Cundiff, Phys. Rev. Lett. **95**, 163601 (2005).
- [23] V. O. Lorenz, S. Mukamel, W. Zhuang, and S. T. Cundiff, Phys. Rev. Lett. **100**, 013603 (2008).
- [24] M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse, J. R. Dwyer, B. Chugh, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, and R. J. D. Miller, Nature (London) **434**, 199 (2005).
- [25] S. G. Carter, Z. Chen, and S. T. Cundiff, Phys. Rev. B **76**, 121303(R) (2007).
- [26] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang, and D. Bimberg, Phys. Rev. Lett. **87**, 157401 (2001).
- [27] J. Ishi-Hayase, K. Akahane, N. Yamamoto, M. Sasaki, M. Kujiraoka, and K. Ema, Appl. Phys. Lett. **91**, 103111 (2007).
- [28] J. J. Finley, P. W. Fry, A. D. Ashmore, A. Lemaître, A. I. Tartakovskii, R. Oulton, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, M. Hopkinson, P. D. Buckle, and P. A. Maksym, Phys. Rev. B **63**, 161305(R) (2001).
- [29] E. Poem, J. Shemesh, I. Marderfeld, D. Galushko, N. Akopian, D. Gershoni, B. D. Gerardot, A. Badolato, and P. M. Petroff, Phys. Rev. B **76**, 235304 (2007).
- [30] Y. Arashida, Y. Ogawa, and F. Minami, Phys. Rev. B **85**, 235318 (2012).
- [31] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties* (Springer, Berlin, 2010).
- [32] T. Yajima and Y. Taira, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 1620 (1979).
- [33] S. Cronenberger, C. Brimont, O. Crégut, K. Kheng, H. Mariette, M. Gallart, B. Hönerlage, and P. Gilliot, Phys. Rev. B **77**, 195311 (2008).
- [34] V. M. Axt, T. Kuhn, B. Haase, U. Neukirch, and J. Gutowski, Phys. Rev. Lett. **93**, 127402 (2004).
- [35] L. Viola and S. Lloyd, Phys. Rev. A **58**, 2733 (1998).
- [36] C. Uchiyama and M. Aihara, Phys. Rev. A **66**, 032313 (2002).

- [37] M. F. Andersen, A. Kaplan, T. Grünzweig, and N. Davidson, *Phys. Rev. A* **70**, 013405 (2004).
- [38] T. D. Ladd, D. Maryenko, Y. Yamamoto, E. Abe, and K. M. Itoh, *Phys. Rev. B* **71**, 014401 (2005).
- [39] T. Kishimoto, A. Hasegawa, Y. Mitsumori, J. Ishi-Hayase, M. Sasaki, and F. Minami, *Phys. Rev. B* **74**, 073202 (2006).
- [40] A. Kuhn, A. Chevy, and R. Chevalier, *Phys. Status Solidi A* **31**, 469 (1975).
- [41] G. I. Abutalybov, S. Z. Dzharfarova, and N. A. Ragimova, *Phys. Rev. B* **51**, 17479 (1995).
- [42] M. Schlüter, *Nuovo Cimento B* **13**, 313 (1973).
- [43] E. Mooser and M. Schlüter, *Nuovo Cimento B* **18**, 164 (1973).
- [44] R. L. Toullec, N. Piccioli, M. Mejatty, and M. Balkanski, *Nuovo Cimento B* **38**, 159 (1977).
- [45] H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami, *Phys. Rev. B* **82**, 113201 (2010).
- [46] Kh. M. Khalilov and K. I. Rzaev, *Kristallografiya* **11**, 929 (1966) [*Sov. Phys. Crystallogr.* **11**, 786 (1967)].
- [47] J. J. Forney, K. Maschke, and E. Mooser, *J. Phys. C* **10**, 1887 (1977).
- [48] V. Capozzi and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **34**, 3924 (1986).
- [49] D. Fröhlich, A. Kulik, B. Uebbing, A. Mysyrowicz, V. Langer, H. Stolz, and W. von der Osten, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2343 (1991).
- [50] H. Giessen, A. Knorr, S. Haas, S. W. Koch, S. Linden, J. Kuhl, M. Hetterich, M. Grün, and C. Klingshirn, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4260 (1998).
- [51] N. C. Nielsen, S. Linden, J. Kuhl, J. Förstner, A. Knorr, S. W. Koch, and H. Giessen, *Phys. Rev. B* **64**, 245202 (2001).
- [52] H. P. Wagner, W. Langbein, and J. M. Hvam, *Phys. Rev. B* **59**, 4584 (1999).
- [53] H. P. Wagner, A. Schätz, W. Langbein, J. M. Hvam, and A. L. Smirl, *Phys. Rev. B* **60**, 4454 (1999).
- [54] V. M. Axt, B. Haase, and U. Neukirch, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4620 (2001).
- [55] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976).
- [56] T. Yao, Y. Okada, S. Matsui, K. Ishida, and I. Fujimoto, *J. Cryst. Growth* **81**, 518 (1987).

- [57] B. Sermage and G. Fishman, *Phys. Rev. B* **23**, 5107 (1981).
- [58] S. Permogorov, H. Stolz, H. Vogelsang, Th. Weber, W. von der Osten, P. Kuznetov, A. N. Pechonov, and A. S. Nasibov, *Solid State Commun.* **88**, 705 (1993).
- [59] F. Minami, Y. Kato, K. Yoshida, K. Inoue, and K. Era, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 712 (1991).
- [60] G. Fishman, *Solid State Commun.* **27**, 1097 (1978).
- [61] M. Kuwata-Gonokami, S. Inouye, H. Suzuura, M. Shirane, R. Shimano, T. Someya, and H. Sakaki, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1341 (1997).
- [62] T. Aoki, G. Mohs, M. Kuwata-Gonokami, and A. A. Yamaguchi, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3108 (1999).
- [63] J. A. Gupta, D. D. Awschalom, X. Peng, and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **59**, R10421 (1999).
- [64] M. V. Gurudev Dutt, J. Cheng, B. Li, X. Xu, X. Li, P. R. Berman, D. G. Steel, A. S. Bracker, D. Gammon, S. E. Economou, R.-B. Liu, and L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 227403 (2005).
- [65] W. Langbein, P. Borri, U. Woggon, V. Stavarache, D. Reuter, and A. D. Wieck, *Phys. Rev. B* **70**, 033301 (2004).
- [66] L.-W. Wang, J. Kim, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **59**, 5678 (1999).
- [67] O. Stier, M. Grundmann, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **59**, 5688 (1999).
- [68] L. Besombes, K. Kheng, and D. Martrou, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 425 (2000).
- [69] R. Seguin, A. Schliwa, S. Rodt, K. Pötschke, U. W. Pohl, and D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257402 (2005).
- [70] G. A. Narvaez, G. Bester, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **72**, 245318 (2005).
- [71] A. Schliwa, M. Winkelkemper, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **79**, 075443 (2009).
- [72] A. V. Koudinov, I. A. Akimov, Y. G. Kusrayev, and F. Henneberger, *Phys. Rev. B* **70**, 241305(R) (2004).
- [73] D. N. Krizhanovskii, A. Ebbens, A. I. Tartakovskii, F. Pulizzi, T. Wright, M. S. Skolnick, and M. Hopkinson, *Phys. Rev. B* **72**, 161312(R) (2005).
- [74] Y. Léger, L. Besombes, L. Maingault, and H. Mariette, *Phys. Rev. B* **76**, 045331 (2007).
- [75] K. Akahane, N. Ohtani, Y. Okada, and M. Kawabe, *J. Cryst. Growth* **245**, 31 (2002).

- [76] K. Akahane, N. Yamamoto, and T. Kawanishi, *Phys. Status Solidi A* **208**, 425 (2011).
- [77] D. Leonard, K. Pond, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **50**, 11687 (1994).
- [78] D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, and D. Park, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3005 (1996).
- [79] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walck, J. P. Reithmaier, F. Klopff, and F. Schäfer, *Phys. Rev. B* **65**, 195315 (2002).
- [80] W. Langbein, P. Borri, U. Woggon, V. Stavarache, D. Reuter, and A. D. Wieck, *Phys. Rev. B* **69**, 161301(R) (2004).
- [81] C. R. Pidgeon, S. H. Groves, and J. Feinleib, *Solid State Commun.* **5**, 677 (1967).
- [82] E. L. Ivchenko and G. E. Pikus, *Superlattices and Other Heterostructures: Symmetry and Optical Phenomena* (Springer, Berlin, 1997).
- [83] A. E. Paul, J. A. Bolger, A. L. Smirl, and J. G. Pellegrino, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 1016 (1996).
- [84] T. F. Albrecht, K. Bott, T. Meier, A. Schulze, M. Koch, S. T. Cundiff, J. Feldmann, W. Stolz, P. Thomas, S. W. Koch, and E. O. Göbel, *Phys. Rev. B* **54**, 4436 (1996).

謝辞

本研究を行うにあたって研究全般に対して南不二雄教授にご指導頂きました。学部の卒業研究で所属して以来、自由な環境の中で実験を行わせて下さりありがとうございました。実験と解析そして議論を繰り返す中で、物理現象を一つ一つ解き明かしていく過程を知ることができたのは、非常に貴重な経験になりました。また、研究報告では多くの時間を割いて頂きありがとうございました。実験データを解析するときには細かい議論が必要になりましたが、先生のご助言に何度も助けられました。物理の面白さを教えて下さりありがとうございました。

研究室助教の小川佳宏博士には特に実験技術についてご指導頂きました。レーザー光源の光学調整や信号の検出方法について実験に必要な技術を一から教えて頂きました。実験を行う中で問題や疑問にぶつかることが多くあったのですが、そのすべてにおいて本当にお世話になりました。実験装置の使用法だけでなく動作原理についても詳しく説明して頂きありがとうございました。たとえ失敗しても寛大に構えて下さるお二人の姿から、研究を行う者として、そして教育に携わる者としての姿を学びました。これからも研究室で学んだことを大切にしながら研究を続けていこうと思います。

情報通信研究機構量子 ICT 研究室の佐々木雅英室長には共同研究の機会を与えて頂きました。赤羽浩一主任研究員には試料である多重積層量子ドットを提供して頂きました。情報通信研究機構の方々との共同研究の中で、量子ドットに対する精密な議論を行うことができました。ありがとうございました。

馬場基彰博士にはポラリトンに対する理論解析でお世話になりました。ポラリトンの解析方法について丁寧に説明して頂きありがとうございました。共同研究の成果として無事に論文が出版されたことをうれしく思います。

研究員の片山浩一博士、嵐田雄介博士には実験面、理論面ともに貴重なご意見をたくさん頂きました。特に先輩である嵐田雄介博士には、学部の卒業研究から修士課程そして博士課程に至るまでにたくさんの議論にお付き合い頂きました。実験と解析の両方で行き詰まったときには、この議論が突破口になりました。また、実験の成功を一番近くで喜んで下さった先輩でもあります。ありがとうございました。研究室の先輩、同期、後輩の皆様にもお世話になりました。皆様とともに明るい研究生活を送ることができました。

そして、研究に対する悩みに耳を傾け、励ましてくれた家族に感謝いたします。家族の支えがあったからこそ、ここまで続けることができました。これからも成長し続けられるよう努力していきます。

業績一覧

原著論文

- [1] H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami, *Damped oscillations of exciton wave packets in the layered semiconductor GaSe observed by four-wave mixing spectroscopy*, Phys. Rev. B **82**, 113201 (2010).
- [2] H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami, *Non-Markovian Dynamics of Spectral Narrowing for Excitons in the Layered Semiconductor GaSe Observed Using Optical Four-Wave Mixing Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **107**, 037402 (2011).
- [3] H. Tahara, M. Bamba, Y. Ogawa, and F. Minami, *Observation of a dynamical mixing process of exciton-polaritons in a ZnSe epitaxial layer using four-wave mixing spectroscopy*, Phys. Rev. B **86**, 235208 (2012).
- [4] H. Tahara, Y. Ogawa, F. Minami, K. Akahane, and M. Sasaki, *Anisotropic optical properties of excitons in strain-controlled InAs quantum dots*, Phys. Rev. B **87**, 035304 (2013).

プロシーディングス

- [1] H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami, *Spectral narrowing of four-wave mixing signals for excitons in the layered semiconductor GaSe*, J. Phys.: Conf. Ser. **302**, 012036 (2011).
- [2] H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami, *The Excitonic Wave-packet Motion In GaSe Probed By Spectrally Resolved Four-wave Mixing Spectroscopy*, AIP Conf. Proc. **1399**, 39 (2011).
- [3] H. Tahara, M. Bamba, Y. Ogawa, and F. Minami, *Coherent Spectral Change of Four-wave Mixing Signals from Exciton-polaritons in ZnSe Epitaxial Layer*, to be published in AIP Conf. Proc.

国際会議での発表

- [1] H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami, *The excitonic wave-packet motion in GaSe probed by spectrally resolved four-wave mixing spectroscopy* (Poster), 30th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2010), Seoul, Korea (2010).

- [2] H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami, *Spectral narrowing of four-wave mixing signals for excitons in the layered semiconductor GaSe* (Poster), Nanoscience and Quantum Physics 2011 (nanoPHYS'11), Tokyo, Japan (2011).
- [3] H. Tahara, Y. Ogawa, and F. Minami, *Non-Markovian dephasing in the layered semiconductor GaSe* (Poster), 16th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter 2011 (ICL'11), Ann Arbor, USA (2011).
- [4] H. Tahara, M. Bamba, Y. Ogawa, and F. Minami, *Coherent Spectral Change of Four-wave Mixing Signals from Exciton-polaritons in ZnSe Epitaxial Layer* (Poster), 31st International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2012), Zurich, Switzerland (2012).

国内会議での発表

- [1] 田原弘量, 高橋聡, 小川佳宏, 南不二雄, GaSe の四光波混合信号に見られるスペクトルの尖鋭化 (口頭発表), 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学 (2009)
- [2] 田原弘量, 高橋聡, 小川佳宏, 南不二雄, GaSe の四光波混合信号に見られる運動による尖鋭化の時間分解測定 (口頭発表), 日本物理学会第 65 回年次大会, 岡山大学 (2010)
- [3] 小川佳宏, 田原弘量, 南不二雄, GaAs 量子井戸における四光波混合信号スペクトルの尖鋭化 (口頭発表), 日本物理学会第 65 回年次大会, 岡山大学 (2010)
- [4] 田原弘量, 小川佳宏, 南不二雄, 四光波混合法による ZnSe の時間分解スペクトルの測定 (口頭発表), 日本物理学会 2010 年秋季大会, 大阪府立大学 (2010)
- [5] 田原弘量, 小川佳宏, 南不二雄, 四光波混合法による ZnSe 薄膜の励起子ラビ振動の観測 (口頭発表), 日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学 (2011)
- [6] 田原弘量, 馬場基彰, 小川佳宏, 南不二雄, ZnSe 薄膜の四光波混合信号に見られる励起子ポラリトンのスペクトル変動 (口頭発表), 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学 (2011)
- [7] 田原弘量, 馬場基彰, 小川佳宏, 南不二雄, Spectral change of exciton-polaritons in ZnSe epitaxial layer observed by four-wave mixing spectroscopy (口頭発表), グローバル COE プログラム「ナノサイエンスを拓く量子物理学拠点」公開シンポジウム 2012, 東京工業大学 (2012)
- [8] 田原弘量, 小川佳宏, 南不二雄, 赤羽浩一, 佐々木雅英, 多重積層 InAs 量子ドットにおける励起子状態の歪み依存性 (口頭発表), 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学 (2012)
- [9] 小川佳宏, 田原弘量, 南不二雄, GaAs 量子井戸における励起子間散乱による位相緩和のコヒーレント制御 (口頭発表), 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学 (2012)
- [10] 反町直弘, 田原弘量, 小川佳宏, 南不二雄, ZnSe/ZnMgSSe 超格子の周波数分解四光波混合 (ポスター発表), 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学 (2012)

- [11] 田原弘量, 小川佳宏, 南不二雄, 赤羽浩一, 佐々木雅英, 六光波混合法を用いた InAs 量子ドットの励起子分子ビートの制御(口頭発表), 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学(2013)
- [12] 反町直弘, 田原弘量, 小川佳宏, 南不二雄, 時間積分六光波混合による ZnSe の位相緩和過程の抑制(ポスター発表), 日本物理学会第 68 回年次大会, 広島大学(2013)