

Title	ナノ構造中の内部光電場の共鳴構造と非線形光学応答
Author(s)	石原, 一
Citation	大阪大学低温センターだより. 95 p.18-p.25
Issue Date	1996-07
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10798
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ナノ構造中の内部光電場の 共鳴構造と非線形光学応答

基礎工学部 石原 一 (内線6401)

E-mail: ishi@mp.es.osaka-u.ac.jp

1 はじめに

ナノスケール物質系（あるいはメソスコピック物質系）に現れる非線形光学応答の試料サイズ依存性が、応用上の動機もありここ数年大いに話題になった。非線形な動作をする光学素子を実用レベルのものとするためには高効率な非線形材料が必要であるが、非線形効果の試料サイズ依存性が明らかになれば、ナノ構造の設計により「高性能・新機能を持つ素子としての新物質」を開発できる可能性があるからである。

非線形応答の大きさを考える際に基本となる量の一つは非線形感受率である。線形・非線形感受率は無摂動の物質系（電子系）の情報だけを含み、その系の固有関数、固有エネルギーから計算される。この非線形感受率が試料サイズに依存すれば、当然応答場に現れる非線形性にはサイズ依存性が現れる。非線形感受率のサイズ依存性は量子化された固有エネルギーや振動子強度などのサイズ依存性を通して現れるが、特に3次の非線形応答に関して「物質中で励起子のコヒーレンスが保たれる限り振動子強度がサイズに比例して大きくなり、その結果3次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ がサイズとともに増大する」という、いわゆる「巨大振動子効果」によるサイズ依存性についての議論が注目を集めた¹⁻⁴⁾。

これに対し筆者らは、ナノ物質系の非線形光学応答のサイズ依存性を包括的に理解するためには非線形感受率を議論の対象とするだけでは不十分であるという事を主張してきた。この系ではサイズに依存した内部光電場の共鳴的な振る舞いが本質的な役割を果たすからである。以下本稿において、ナノ物質系で試料内部の応答電磁場がどのように振る舞うか、またそれが非線形応答のサイズ依存性にどのような影響を与えるかということについて議論する。

2 ナノ物質系の内部光電場

分極を電場（Maxwell場）で展開した時の3次の表式、

$$P^{(3)}(\omega) = \sum_{i,j,k} \chi^{(3)}(\omega = \omega_i + \omega_j + \omega_k) : E(\omega_i)E(\omega_j)E(\omega_k), \quad (1)$$

を見れば分かるように、非線形分極の大きさは非線形感受率と内部光電場の大きさによって決まる。ナノ物質系の研究においては、試料は普通真空中の光の波長より小さいものを対象とするため、理論、あるいは実験の解析においてはほとんどの場合、内部光電場は空間分布を持たないものとして取り扱われた（長波長近似）。筆者らが問題にしてきたのはナノ物質系におけるこの長波長近似の妥当性である。上で述べた $\chi^{(3)}$ のサイズ増大の議論も、そもそも振動子強度という概念が長波長近似の下に成り立っているため、この近似がどこまで成り立つかをきちんと踏まえた上で行われなければならない。しかしど

の程度のサイズまで長波長近似がよいのかという事については筆者らの研究以前には十分な考察がなされておらず、「試料が光の波長より十分小さければよい」という漠然とした了解の下に「 $\chi^{(3)}$ のサイズ依存性」＝「3次非線形応答のサイズ依存性」の図式が成り立っていたようである。

一般に半導体などの凝集物質中ではtransfer効果によって励起エネルギーが物質中を伝播する。そのため、ある点での分極はその点での電場のみならず他の点の電場の影響も受けることになる。すなわち非局所的な光学応答が生じる。このことをきちんと取り入れた形で誘起分極を記述するためには、例えば線形なら

$$P^{(1)}(\mathbf{R}, \omega) = \int \chi^{(1)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \omega) E(\mathbf{R}', \omega) d\mathbf{R}' \quad (2)$$

のような非局所的な表式を用いなければならない。もちろん非線形項も(1)式ではなく、次章の(5)式に現れるような表式を用いる必要がある。もし媒質中での光電場が空間分布を持たなければ、電場は積分の外に出せるため、局所的な近似が許されることになる。さて、大事なことは、ここに現れた電磁場は物質の誘起分極とは無関係に与えられるわけではなく、(2)自体をMaxwell方程式に代入し、その解として求められるべきものということである。つまり、内部光電場は誘起分極の運動と自己無撞着に決められなければならない、どのような空間分布を持つかはその結果を見なければ分からないのである。

それではまず、内部光電場が実際にどのような空間分布を持つのかを知るために、線形応答の範囲で行われた計算結果を見てみよう。モデルは第1層から第N層までの離散格子からなる薄膜（1層は5.4Å）で、波動関数が

$$\Phi_{k_n, j} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin(K_n j) \quad (3)$$

$$K_n = \frac{n\pi}{N+1}, \quad \{n=1, 2, \dots, N\} \quad (4)$$

の様に現されるフレンケル励起子を閉じ込めている。計算方法は、次章で述べる線形応答の非局所理論であるABC-Free理論^{5, 6)}によった。図1は光物性でよく研究されているCuCl薄膜におけるZ₂励起子共鳴付近の内部光電場強度の空間分布を示したものである。膜厚が非常に薄い場合(N=10)や、ある程度厚い場合(N=401)には量子化された励起子準位位置では全反射効果や強い吸収のため光がほとんど媒質内に入らず、電場強度の空間変化もほとんどない。一方、その間にあるサイズ領域（図1(b)(c)）では内部光電場が大きな空間依存性を持っているのが分かる。特に、特定の空間パターンを持つ成分が、あるエネルギー間隔で共鳴的に増大していることに注目されたい。このような内部電場の個々の空間パターンの共鳴的増大は次のように理解することができる^{7, 8)}。一般に応答場に現れる共鳴のエネルギー位置は誘起分極間の遅延相互作用による輻射シフトを含んでおり、物質系の励起準位からずれている。図1(b)に見える最低励起子準位近傍の共鳴増大は、2番目の励起子準位に付随した内部光電場の成分によるものであり、この例では輻射シフトがちょうど2番目の励起子準位と最低励起子準位の差に一致している。図1(c)の場合では、3番目の励起子準位に付随した成分（つまり節が2つある空間パターンを持つ成分）が最低励起子準位の位置で共鳴増大している。輻射シフトは一般に（長波長近似の範囲で）試料サイズに比例して増加するが、これはサイズ量子化された物質準位の間隔（これはサイズと共に小さく

なる) より大きくなり得るため、例えば入射エネルギーを最低励起子準位に合わせて試料サイズを変化させていけば上の準位に付随した内部光電場の成分が次々と特定のサイズで増大するという現象が見えることになる。一方、この現象は、励起子と輻射場の連成波である励起子ポラリトンによる干渉効果の現れであるとも見ることが出来る。すなわち、励起子と結合して波長の短くなった共鳴領域のポラリトンがナノスケールの試料サイズに共鳴しているのである。

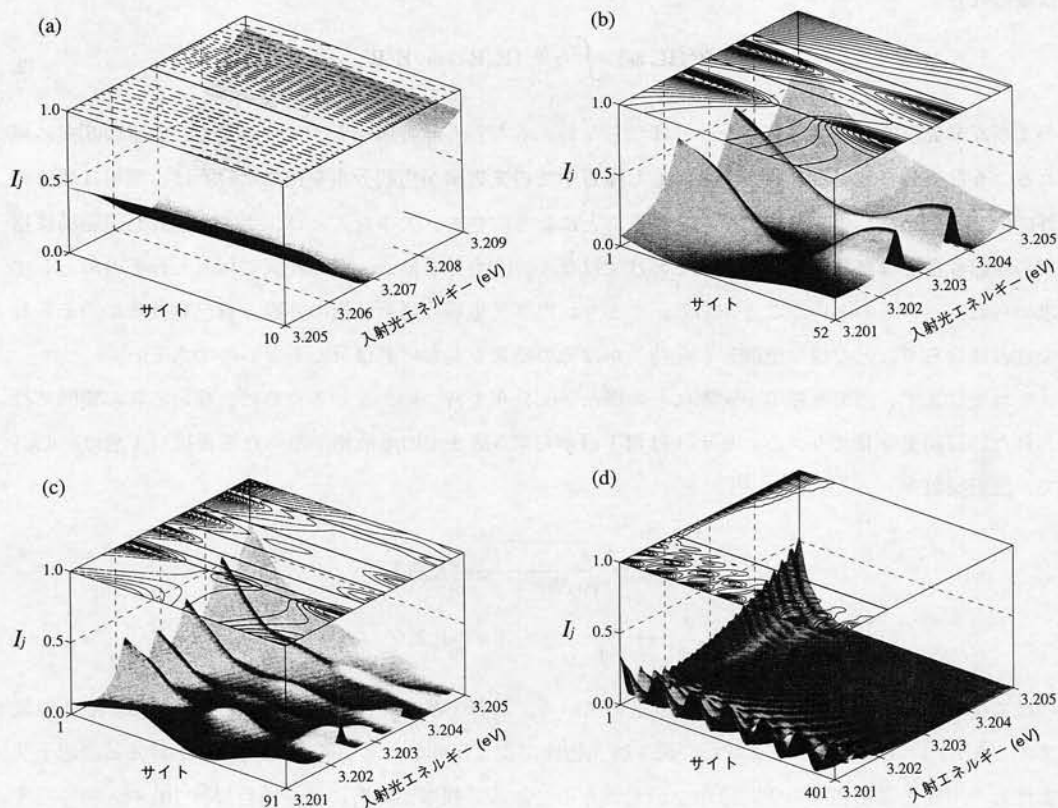


図1 薄膜中の位置(サイト j)と入射エネルギーの関数としての内部光電場強度 I_j 。膜厚(層数 N)は(a) $N=10$, (b) $N=52$, (c) $N=91$ および(d) $N=401$ (1層は5.4 Å)入射光強度は1とした。各図の上面に量子化された1励起子準位(縦線で示した。(d)は最低励起子準位のみ)と I_j の等高線とを示した。パラメーターはCuClのもの(横波エネルギー $\omega_T=3.2022$ eV, transferエネルギー $t=57.0$ meV, 縦横分裂 $\Delta_{LT}=5.7$ meV, 背景の誘電率 $\epsilon_0=5.6$)を用いている。横縦和定数は $\Gamma=0.06$ meV。

このような結果を見てはっきりすることはナノ物質系での光学応答を考える場合、近似の妥当性をきちんと検討することなしに長波長近似を用いることは問題ありとすることである。そもそも、誘起分極の空間変動はナノスケールであるので、これと自己無撞着に決まる場である物質内部の応答電場がやはりナノスケールの空間パターンを持つのは当然であるとも言える。以下、このような内部光電場の効果をあらわに取り入れた「非局所的な非線形光学応答理論」を次章で紹介し、次に、その理論により予想

されるナノ物質系の特異な非線形光学応答の例を紹介する。

3 非局所的な非線形光学応答理論

非局所的な効果をきちんと取り入れた応答場の計算をするためには、複数の座標に依存した感受率を積分核としたMaxwell方程式、

$$\begin{aligned} \text{rot rot} \mathbf{E}(\mathbf{R}) - (\omega^2/c^2) \mathbf{E}(\mathbf{R}) - (4\pi\omega^2/c^2) \chi^{(1)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1; \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}_1, \omega) d\mathbf{R}_1 \\ - (4\pi\omega^2/c^2) \sum_{i,j,k} \int \chi^{(3)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3; \omega = \omega_i + \omega_j + \omega_k) \\ \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}_1, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{R}_2, \omega_j) \mathbf{E}(\mathbf{R}_3, \omega_k) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 d\mathbf{R}_3 = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

を解かなければならない。このような問題は線形応答の場合にはABC理論10—13) や前出のABC-Free理論によって取り扱われてきたが、ここで述べる方法は基本的にABC-Free理論を拡張したものである9。ABC-Free理論では積分核の感受率 $\chi^{(3)}$ が一般に

$$\chi_{\xi\eta}^{(3)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \omega) = \sum_{\lambda} \bar{\chi}_{\lambda}^{(3)}(\omega) \rho_{\xi}^*(\mathbf{R}) \rho_{\eta}(\mathbf{R}') \quad (6)$$

の様に分離形で書けることを利用して、(5)式の(線形部分までを取り入れた)微積分Maxwell方程式を

$$\text{rot rot} \mathbf{E}(\mathbf{R}) - (\omega^2/c^2) \mathbf{E}(\mathbf{R}) - (4\pi\omega^2/c^2) \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}^{(3)} \bar{\rho}_{\lambda}^*(\mathbf{R}) F_{\lambda} = 0 \quad (7)$$

の様に非斉次の2階微分方程式に書き換えた。ただし $\rho_{\xi}(\mathbf{R})$ は分極密度演算子の基底状態と1励起子状態の間の行列要素、 (ξ, η) はデカルト座標の成分、 λ は系の量子準位を表す。また F_{λ} は

$$F_{\lambda} = \sum_{\eta} \int \rho_{\eta}(\mathbf{R}) F_{\lambda}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (8)$$

と定義されている。 F_{λ} を与えられた定数とみれば方程式(7)は形式的に解くことができ、その解を F_{λ} の定義(8)に代入すれば、 F_{λ} を決める一次連立方程式が求められる。非線形応答の場合も基本的には同様の手順で計算できる。ただし、この場合分極密度演算子の行列要素については1励起子状態から2励起子状態への遷移に対応するものも考慮することになる。さらに複数の振動数成分が結合するため、それに応じて $\{F\}$ の数も $N_1(1+N_2)N_3$ (ただし N_1, N_2, N_3 はそれぞれ1励起子状態、2励起子状態、考えるべき振動数成分、の数) だけ現れ、また解くべき代数方程式も3次になる。方程式は、外部光と接続するためのMaxwellの境界条件を与えれば、任意振幅と $\{F\}$ が決定する形になっており、基底の数が多すぎなければこれを数値的に解くことができる。

4 ナノ物質系における特異な非線形応答

前章の理論を用い、内部光電場の共鳴が顕著に現れる条件で計算を行うと、これまで知られていなかった新しいタイプの非線形応答が生じることが分かってきた。ここでは2つの例を紹介する。計算に用いられたモデルはFrenkel励起子を閉じ込めた長さ N の一次元鎖の束よりなる薄膜で、鎖は膜面に垂直である。鎖間の相互作用は考えず、また光は垂直入射のみを考えた。1例目の計算では、2励起子状態について、二つの励起子が束縛される励起子分子状態も取り入れた。(その重心運動もやはり薄膜中で量

子化される。) 物質パラメーターは2章と同様、CuClの Z_3 励起子を想定した。なお、このモデルには $\chi^{(3)}$ のサイズ依存性を決めるパラメーターである励起子のtransferエネルギーと緩和定数^{14, 15)}があらわに取り入れられているため、結果には $\chi^{(3)}$ と内部光電場の両方に現れるサイズ効果が自動的に反映されている。

4.1 2重共鳴効果による誘導吸収信号の異常増大

2章で見たように、ナノサイズ領域では、励起子の波動関数の形を反映した特定の空間パターンを持つ内部光電場が、輻射シフトを含んだ共鳴準位で増大する。この効果は非線形応答に著しい影響を与えるが、特に興味深いのはその空間パターンが付随する1励起子準位から2励起子準位への誘導吸収信号の異常増大である^{8, 16)}。例えばポンプ-プローブ分光の場合だと、特定の空間パターンを持つポンプ光内部電場が共鳴増強すれば、それによる誘起分極を介して同じパターンを持つ1励起子状態から2励起子状態へのプローブ光による遷移が強く起こる。図2は最低励起子準位のエネルギーをもつポンプ光を照射した時に生じるプローブ光透過率の変化である。膜厚とプローブエネルギーの関数として示した。図中、なだらかなサイズ依存性を持つピーク構造 $[A_1]$ は最低1励起子準位から最低励起子分子への遷移による吸収が主に寄与している。

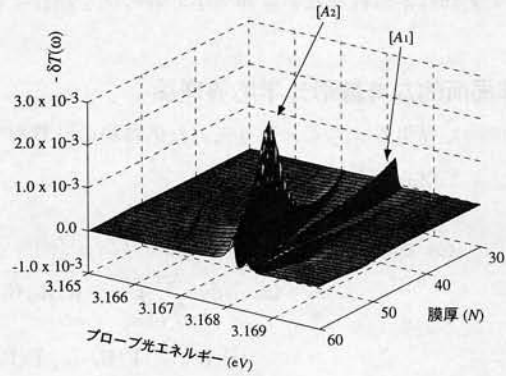


図2 最低励起子準位に合わせたポンプ光を照射したときのプローブ光透過率の非線形変化(の負値)について膜厚(N)依存性を示した。(縦緩和定数、横緩和定数) = (0.02, 0.06) meV。他のパラメーターは図1に同じ。記号 $[A_1]$, $[A_2]$ の意味については本文中で説明した。

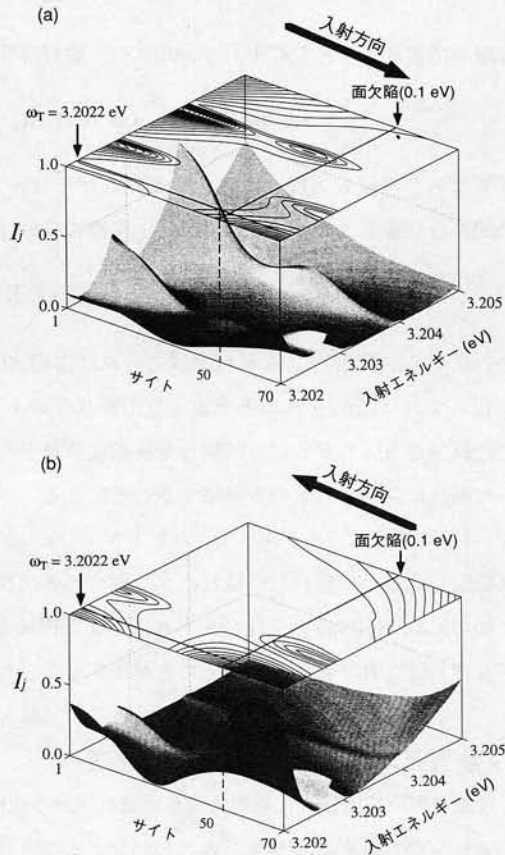


図3 薄膜中の位置(サイト j)と入射エネルギーの関数としての内部光電場強度 I_j 。膜厚は $N=70$ で、50層目に0.1 eVのポテンシャル壁を含む。 I_j の等高線と ω_T の位置、および面欠陥の位置を図の上面に示した。(a)と(b)は光の入射方向(矢印で示した)が異なる。

一方、強いサイズ依存性を持つ $[A_2]$ は2番目の1励起子準位から同じく2番目の励起子分子準位への遷移による信号である。注目すべきは特定のサイズの時に $[A_2]$ が、通常の条件では最も強く現れるはずの $[A_1]$ よりずっと強く現れていることである。これはこのサイズの時に2番目の励起子準位に付随した(節が一つある空間パターンを持つ)内部光電場の成分が共鳴的に増強しているからであるが(図1(b)参照)電場の空間分布が無視できると考えた場合の選択則ではこのような信号増強は説明することができない²⁵⁾。

ここで見た $[A_2]$ の信号増強は、2章でも述べたようにポンプ光の電場が特定の試料サイズに共鳴した結果引き起こされたと見ることができる。すなわち、物質準位によって決まる遷移エネルギーに対する(プローブ光の)共鳴と物質サイズに対する(ポンプ光の)共鳴の両方が同時に発現することによって巨大な非線形信号が発生した。筆者らはこの機構をNIDORES (nonlocality-induced double resonance in energy and size)と呼び、非局所効果が顕著に現れた例としてその意義を強調している。

4.2 複合薄膜における非相反的な透過特性

上の例は一枚の薄膜の場合であったが、これが内部構造を持てば光電場が変調され、さらに興味深いことが起こる可能性がある¹⁷⁾。薄膜に於ける内部構造の最も単純な例としては、膜中に励起子の重心運動に対するポテンシャル壁となるような構造が存在する場合が考えられる。実際、CuCl等の薄膜では面欠陥がこの様な役割をし、励起子の多重散乱を引き起こして光学スペクトルに付加的な干渉縞が現れることが分かっている¹⁸⁾。面欠陥の位置やポテンシャルの大きさを人為的に制御することは今の技術では容易ではないと思われるが、同様な効果は異種物質層の挿入やデルタドーピングなどによっても得られると期待できる。

図3は $N=70$ のCuCl薄膜の50層目に0.1 eVのポテンシャルを持つ面欠陥が存在する場合の内部光電場強度の空間分布を線形応答の範囲で計算したものである。(a)(b)はそれぞれ光が表、裏から入射した場合に対応している。両者を比べると透過面でのスペクトル(透過率スペクトルに当たる)は全く同じになっており、透過特性に相反性の原理が成り立っていることが分かる。一方、物質内部では電場強度の空間分布およびスペクトルは両者で随分違ったものになっている。この事は当然非線形特性に影響を与える。図3(a)(b)に対応して、この試料に強い単色光をあてた場合の透過特性を計算してみると、両者で著しく異なった結果となる(図4)。(簡単のため面欠陥のポテンシャルは無限大として計算した。これはポテンシャルが0.2 eV以上の場合にはよい近似になることが分かっている⁸⁾。特に、図中矢印で示したエネルギー位置においては、裏から入射した光は10%程度が透過しているが、表から入射した場合には非線形効果が極めて大きくなり光がほとんど透過しなくなっている。

この現象は、ナノ物質系であっても局所的に記述された感受率だけを考察の対象にしていたのでは応答場に現れる非線形性を議論することができない例があることを分かりやすい形で示している。面欠陥で隔てられた領域の励起子状態が繋がっていればこの系では一つの感受率が定義されるが、もしこの感

注：プローブ光による遷移が同じ空間パターンを持つ1励起子準位と励起子準位の間で起こるのは、この遷移エネルギーが励起子分子の結合エネルギーの分だけ最低1励起子エネルギーより小さいので、線形の範囲では透明領域でありプローブ光がほとんど空間分布を持たないためである。

受率を局所的に記述し、場所依存性のないものとしてしまえば、言うまでもなく、光が入射する方向によって大きさが異なる非線形応答の議論などはできない。

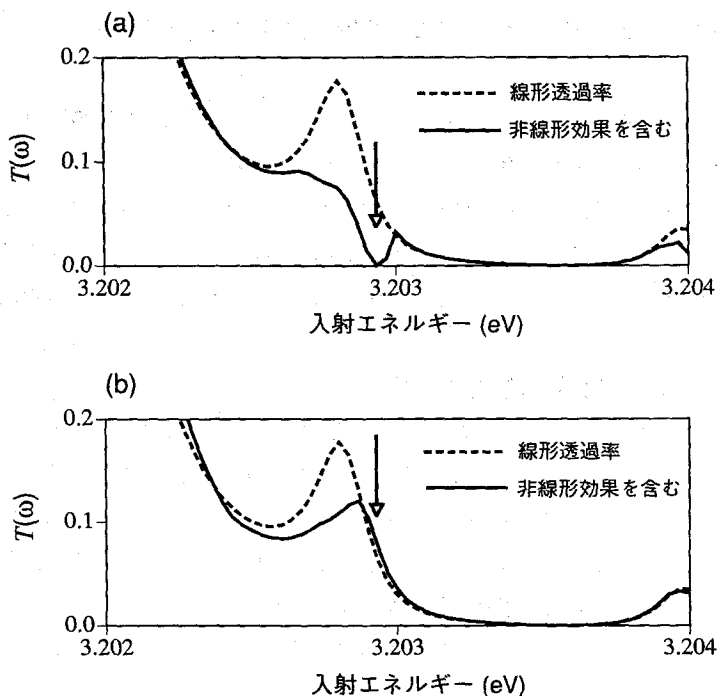


図4 図3に対応した、50層目に面欠陥のある $N=70$ の薄膜の線形、及び非線形効果を含む透過スペクトル。面欠陥のポテンシャルは無限大とした。入射光強度は 430 kW/cm^2 。(a)、(b)はそれぞれ図3の(a)、(b)の状況に対応している。

5 おわりに

ナノ物質系の非線形光学応答においては内部光電場の空間構造の共鳴的变化が本質的な役割を果たすことを見てきたが、要するに重要なことは、この系の非線形応答を考える際には、非線形感受率の共鳴構造と内部光電場の個々の空間パターンの共鳴的振る舞いの関係をきちんと押さえた議論が必要だと言うことである。実際には内部光電場が明瞭な空間パターンを示すためにはかなり良好な試料が必要で(ここでの計算では極めて良好な試料で得られた実験データによる緩和定数(0.06 meV)を用いた⁹⁾)試料の質が十分でなかったり、サイズや形状のばらつきによる不均一幅が大きかったりする場合は長波長近似がある程度良い近似になるかもしれない。しかし今後、超微細構造作製技術や、近接場分光を始めとする「単一ナノ構造」の分光技術の発達に伴い、不均一幅のない、電子系のコヒーレンスを明瞭に反映した分光データが現れてくる可能性が大いにある。そのようなときに、内部光電場の共鳴構造を念頭に置かず、局所的な非線形感受率の解析だけで議論を進めるとしたら現象の正しい理解を得ることはできない。一方、ナノ物質系の内部光電場の共鳴的振る舞いを積極的に利用することによって新しい非線形素子開発の可能性が開けてくることも考えられる。ここで見たように内部光電場の共鳴効果が関連

する非線形現象には従来知られていなかった多彩なものがある。これらの現象の探求が将来の高機能・新機能素子の開発に結びつくことを期待したい。

現在、幾つかの実験グループがここで述べた効果の検証に臨んでいる。問題になっているサイズ領域で十分良好な試料を作製するのは容易でないため、今のところ確認の報告はないが（あるいはこれまで見過ごされてきた可能性もある。）遠くない将来、筆者らの予想を裏付ける実験事実が現れてくるだろうと期待している。

本稿で紹介した研究は4.2節を除き阪大基礎工、張教授と共同で行われたものである。

参考文献

- 1) E. Hanamura: Solid State Commun. **62**, 465 (1987).
- 2) E. Hanamura: Phys. Rev. **B37**, 1273 (1988).
- 3) T. Takagahara: Phys. Rev. **B39**, 10206 (1989).
- 4) E. Hanamura, M. Kuwata-Gonokami and H. Esaki: Solid State Commun. **73** 551 (1990).
- 5) K. Cho: J. Phys. Soc. Jpn. **55** 4113 (1986).
- 6) K. Cho: Prog. Theor. Phys. Suppl. No.106 225 (1991).
- 7) K. Cho, H. Ishihara and Y. Ohfuti: Solid State Commun. **87** 1105 (1993).
- 8) H. Ishihara and K. Cho: Solid State Commun. **89** 837 (1994).
- 9) H. Ishihara and K. Cho: Phys. Rev. **B48** 7960 (1993).
- 10) R. Zeyher, J. L. Birman and W. Brenig: Phys. Rev. **B6** 4613 (1972).
- 11) A. D'Andrea and R. Del Sole: Phys. Rev. **B25** 3714 (1982).
- 12) K. Cho and M. Kawata: J. Phys. Soc. Japan **54** 4431 (1985).
- 13) K. Cho and H. Ishihara: J. Phys. Soc. Japan **59** 754 (1990).
- 14) H. Ishihara and K. Cho: Phys. Rev. **B42** 1724 (1990).
- 15) H. Ishihara and K. Cho: J. Nonlinear Opt. Phys. **1** 287 (1991).
- 16) H. Ishihara and K. Cho: Phys. Rev. **B 53** (1996).
- 17) H. Ishihara: QELS Technical Digest Series **16** 2 (1995).
- 18) H. Ishihara and K. Cho: J. Phys. Soc. Jpn. **60** 3920 (1991).
- 19) T. Mita and N. Nagasawa: Solid State Commun. **44** 1003 (1982).