

講義ノート

光励起状態の輻射及び無輻射緩和

筑波大・物質工 住 斉

§ 0. Introduction

ここでは光励起状態の輻射，無輻射緩和という問題を考えてみたい。この問題は光化学反応（光励起による反応の促進）の問題と密接に関係している。以下では，光励起直後の「熱い発光 (hot luminescence)」あるいは「熱い反応 (hot reaction)」ということ述べる。後に述べるように，これらが起こるためには，振動緩和に伴う駆動が必要であり，従って，強い電子・格子相互作用が存在する局在電子系で起こり易い。このような場合，格子系に対して(半)古典的な取扱いが可能になる。したがって，これらの現象は，直観的にも理解し易い。

§ 1. 光吸収と通常発光 (Ordinary Luminescence)

典型的な例として，色中心を考えてみる。アルカリ・ハライド中のF中心（陰イオン空孔に電子が1個捕獲された状態）の模式図を図1に示す。ここで，電子の基底状態における格子系の最低エネルギー点に対応する格子座標を格子座標の原点Oにとる。一方，電子の励起状態における格子系の最低エネルギー点に対応する格子座標をO'とする。電子・格子相互作用が存在する為に，OとO'は一致しない。そこで，OとO'を結ぶ格子振動座標（配位座標）Qを横軸にとって，図2のような断熱ポテンシャル曲線を考えることができる。図2では，基底状態及び励起状態に附随する断熱ポテンシャル $V_g(Q)$ と $V_e(Q)$ の曲率は，簡単のため，互いに等しいとしてある。

図2において，Sは格子緩和エネルギーであり，

$$S \gg \hbar \bar{\omega}$$

$\hbar \bar{\omega}$ ：フォノンの平均エネルギー

SUMI, Hitoshi

記録：京大・理 小林俊裕，中谷博之，渡辺英生

住 齊

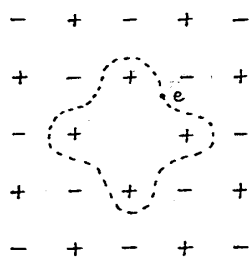


Fig. 1

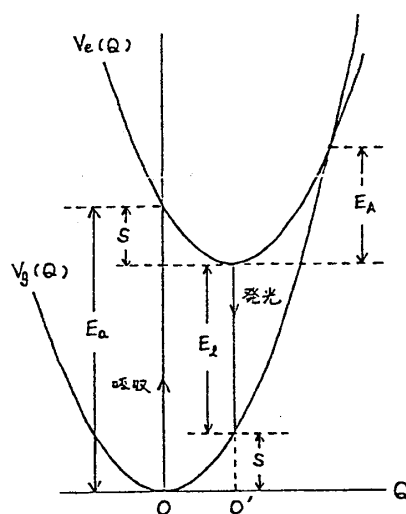


Fig. 2

が成立しているとしよう。これが強結合の条件である。さて、この系の光吸収、及び、それに引き続く（フォノン系との熱平衡が達成された後の）通常発光（ordinary luminescence）について、まず考えてみよう。

$$k_B T \gg \hbar \bar{\omega}$$

が成り立つような「高温」の状態では、原子のトンネル効果を無視できるから、遷移は Q を保存しておく（垂直遷移）。すなわち、Frank-Condon 原理が成立する。したがって、吸収帯及び発光帯の中心エネルギーはそれぞれ図 2 の E_a , E_1 になる。吸収スペクトルは、電子の光遷移行列要素を M として

$$I(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} M^2 \cdot \frac{\int dQ e^{-\beta V_g(Q)} \delta(V_e(Q) - V_g(Q) - \Omega)}{\int dQ e^{-\beta V_g(Q)}} \quad (1)$$

と書ける。同様に、発光スペクトルは、

$$K(\Omega) = \frac{2\pi}{\hbar} M^2 \cdot \frac{\int dQ e^{-\beta V_e(Q)} \delta(V_e(Q) - V_g(Q) - \Omega)}{\int dQ e^{-\beta V_e(Q)}} \quad (2)$$

となる。(1), (2) から

$$e^{-\beta \Omega} I(\Omega) \propto K(\Omega) \quad (3)$$

という関係式が導かれるが、これは Einstein の関係式として知られている。この関係式が成り立つためには、系が熱平衡にあることが essential である。

特に、2つのポテンシャル曲線の曲率が等しい場合には、

$$V_g(Q) = \frac{1}{4S} Q^2 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} V_e(Q) &= \frac{1}{4S} Q^2 - Q + E_a \\ &= \frac{1}{4S} (Q - 2S)^2 + E_a - S \end{aligned} \quad (5)$$

と書いて良い。但し、ここで Q はエネルギーのディメンジョンをもつように定めた。すると、吸収及び発光スペクトル (1), (2) は

$$I(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi S k_B T}} \cdot \exp \left[-\frac{(\Omega - E_a)^2}{4S k_B T} \right] \quad (6)$$

$$K(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi S k_B T}} \cdot \exp \left[-\frac{(\Omega - E_l)^2}{4S k_B T} \right] \quad (7)$$

となる。但し、(6), (7) は

$$\int I(\Omega) d\Omega = \int K(\Omega) d\Omega = 1$$

となるように規格化してある。

(6), (7) の形からわかるように、この模型では、吸収スペクトルと発光スペクトルとは対称になる。この様子を図3に示す。

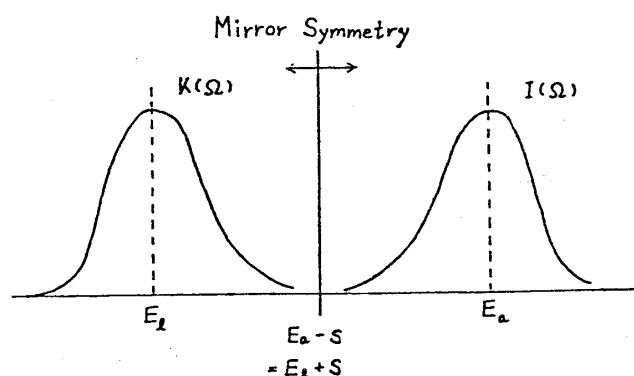


Fig. 3

対称の中心は

$$E = E_a - S = E_l + S$$

の位置にあるが、これは $T = 0$ における量子論的な最低吸収線 (zero-phonon line) の位置

住 齊

に対応している。

吸収線の variance は

$$\begin{aligned}\langle Q^2 \rangle &= \int dQ e^{-\beta V_g(Q)} Q^2 / \int dQ e^{-\beta V_g(Q)} \\ &= 2 S k_B T\end{aligned}\quad (8)$$

となる。単一振動子模型で $\langle Q^2 \rangle$ を正しく計算すると、上式の $k_B T$ を

$$k_B T' = \frac{1}{2} \hbar \bar{\omega} \coth \left(\frac{1}{2} \hbar \bar{\omega} / k_B T \right)$$

で置き換えたものが得られる。高温で T' は T に一致する。 T の代りに T' を使う近似を半古典近似という。次に、無輻射遷移、すなわち光を発しない緩和過程について考えてみる。

§ 2. 無輻射遷移

無輻射遷移の確率 W と発光スペクトル $K(\Omega)$ との間には、関与する遷移行列要素は違うけれども、大体、

$$W \propto K(\Omega = 0)$$

という対応がある。そこで、遷移を引き起こす相互作用の行列表素を J とすると

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 K(0) \quad (9)$$

となる。実際には、 J は励起状態 $|e\rangle$ と基底状態 $|g\rangle$ とをつなぐ振動を介した相互作用になっている。この振動の配位座標を Q' とすると、

$$J^2 \propto \langle Q'^2 \rangle \propto k_B T \quad (10)$$

である。ここで Q' は反応を促進するという意味で、promoting mode と呼ばれる。これに対して、 Q は反応後のエネルギー散逸を引き受けるという意味で accepting mode と呼ばれる。¹⁾

発光スペクトルの表式 (7) を (9) に代入すると

$$W = \frac{J^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{S k_B T}} e^{-\beta E_A} \quad (11)$$

となる。ここで E_A はポテンシャル $V_e(Q)$ の底から $V_e(Q)$ が $V_g(Q)$ と交差する点までの高

さであって

$$E_A = \frac{E_1^2}{4S}$$

で与えられる。

無輻射遷移の問題は、化学反応や励起移動・電子移動などの問題と等価である。²⁾ 以下そのことについて説明しよう。

励起移動・電子移動と無輻射遷移

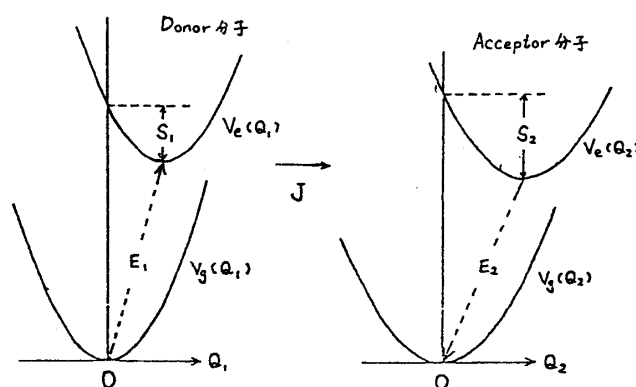


Fig. 4

Donor 分子・acceptor 分子の双方について図4のようにポテンシャル曲線を考える。励起移動の場合には、 V_g 及び V_e はそれぞれ基底状態及び励起状態の断熱ポテンシャルであり、 J は双極子-双極子相互作用で、 $J \propto R^{-3}$ (R は分子間距離) となる。また、電子移動の場合には、 V_g 及び V_e はそれぞれ電子がいないとき及び電子がいるときの断熱ポテンシャルに相当し、 J は transfer integral で $J \propto e^{-\alpha R}$ となる。いずれの場合でも J は温度に依らない。

1 から 2 へ、励起 (あるいは電子) が移動する場合、断熱ポテンシャルは、始状態では $V_e(Q_1) + V_g(Q_2)$ 、終状態では $V_g(Q_1) + V_e(Q_2)$ と書くことができる。したがって、遷移確率 W は、

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \frac{\int dQ_1 \int dQ_2 e^{-\beta(V_e(Q_1) + V_g(Q_2))} \delta(V_e(Q_1) + V_g(Q_2) - V_g(Q_1) - V_e(Q_2))}{\int dQ_1 \int dQ_2 e^{-\beta(V_e(Q_1) + V_g(Q_2))}} \quad (12)$$

となるが、これを変形すると、

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot J^2 \int dQ_2 \frac{\int dQ_1 e^{-\beta V_e(Q_1)} \delta(V_e(Q_1) - V_g(Q_1) - Q_2)}{\int dQ_1 e^{-\beta V_e(Q_1)}}$$

住 齊

$$\begin{aligned} & \times \frac{\int dQ_2 e^{-\beta V_g(Q_2)} \delta(Q + V_g(Q_2) - V_e(Q_2))}{\int dQ_2 e^{-\beta V_g(Q_2)}} \\ & = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \int K_1(Q) I_2(Q) dQ \end{aligned} \quad (13)$$

ここで $K_1(Q)$ は donor 分子の発光スペクトル, $I_2(Q)$ は acceptor 分子の吸収スペクトルであって,

$$\int K_1(Q) dQ = \int I_2(Q) dQ = 1$$

と規格化されているものとする。(13) は Förster-Dexter の関係式として有名である。この式自体は、もっと一般的な状況で成立し、励起及び電子移動を記述する最も基礎的な関係式の一つである。³⁾

特に, donor と acceptor のそれぞれについて2つのポテンシャル曲線 V_g と V_e の曲率が等しい場合には,

$$\begin{cases} V_g(Q_i) = \frac{1}{4S_i} Q_i^2 \\ V_e(Q_i) = \frac{1}{4S_i} (Q_i - 2S_i)^2 + E_i \quad (i = 1, 2) \end{cases} \quad (14)$$

と書ける。この場合の発光・吸収スペクトルは (6), (7) に与えられているので, これを (13) に代入して計算すると

$$W = \frac{J^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{(S_1 + S_2) k_B T}} e^{-\beta E_A} \quad (15)$$

となる。ここで,

$$E_A = \frac{(E_a - E_1)^2}{4(S_1 + S_2)}$$

E_1 = donor の発光ピークエネルギー

E_a = acceptor の吸収ピークエネルギー

である。

次に無輻射遷移との関連について考えてみる。そのため, Q_1 及び Q_2 のかわりに次のような2つの座標 Q 及び Q' を導入する。

$$Q = Q_2 - Q_1 + 2S_1$$

$$Q' = \left(\sqrt{\frac{S_2}{S_1}} Q_1 + \sqrt{\frac{S_1}{S_2}} Q_2 \right) - (2\sqrt{S_1 S_2})$$
(16)

さらに、 S_1 及び S_2 のかわりに次のような量 S 及び S' を導入する。

$$S = S_1 + S_2$$

$$S' = (S_1^{-1} + S_2^{-1})^{-1}$$
(17)

Q 及び Q' はそれぞれ相対座標及び重心座標に相当する。この座標を使うと、励起移動の始状態および終状態における断熱ポテンシャルは、次のように書ける。

$$V_e(Q_1) + V_g(Q_2) = \frac{1}{4S} (Q'^2 + Q^2) + E_1$$
(18)

$$V_g(Q_1) + V_e(Q_2) = \frac{1}{4S} (Q'^2 + Q^2) - Q + E_1 + E_a - E_1$$

これからわかるように、 Q' 座標は励起移動に関与しない。そこで、 Q 座標のみに着目して、

$$V_1(Q) = \frac{1}{4S} Q^2$$

$$V_2(Q) = \frac{1}{4S} Q^2 - Q + E_a - E_1$$
(19)

のような2つの1次元ポテンシャルで考えることが出来る。1のポテンシャルの状態から2のポテンシャル状態への遷移の確率 W は

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \int^2 \frac{\int dQ e^{-\beta V_1(Q)} \delta(V_2(Q) - V_1(Q))}{\int dQ e^{-\beta V_1(Q)}}$$
(20)

で与えられるが、これは無輻射遷移の式(9)と同じである。(ただし両者の等価性は摂動論の範囲内で言えることである。)

2つのポテンシャルの交点は

$$V_1(Q) = V_2(Q)$$

より

$$Q = E_a - E_1$$

住 齊

と求められるが、 E_a と E_1 の大小関係によって次の2つの場合が考えられる。

(I) $E_a > E_1$ (又は $S < E_1 - E_2$) の場合: Case (II)

ポテンシャル曲線は図5-1のようになる。これは strong coupling の場合である。

(II) $E_a < E_1$ (又は $S < E_1 - E_2$) の場合: Case (I)

ポテンシャル曲線は図5-2のようになる。これは weak coupling の場合である。

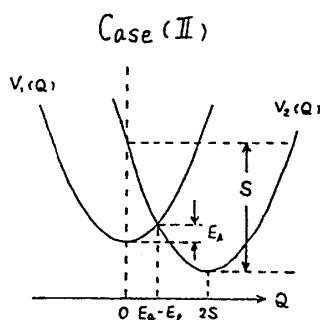


Fig. 5-1

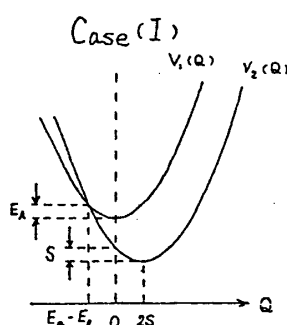


Fig. 5-2

J についての2次摂動の範囲では、Case (I) と Case (II) のいずれに対しても W は全く同じ表式で与えられる。

化学反応と無輻射遷移

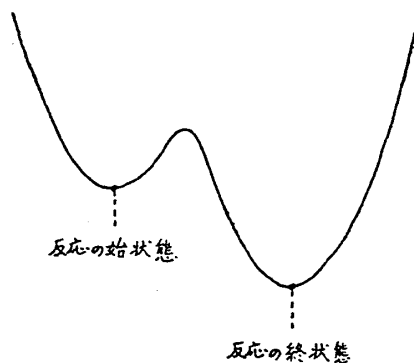


Fig. 6-1

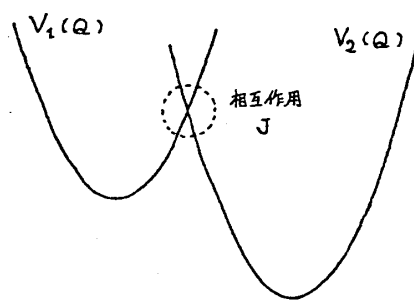


Fig. 6-2

化学反応の場合、適当な反応座標 Q をとって図6-1のようなポテンシャルを考えることができる。これを図6-2のような2つのポテンシャルに分けてみる。図中の $V_1(Q)$ は電子系を反応の始状態に固定した時の断熱ポテンシャル、 $V_2(Q)$ は電子系を反応の終状態に固定した時の断熱ポテンシャルである。この2つの状態間に相互作用 J を考える。図6-1は、 J の十分強い極限であり、断熱極限と呼ばれる。一方、 J の十分弱い極限も考えることも出来、非断熱極限と呼ばれる。

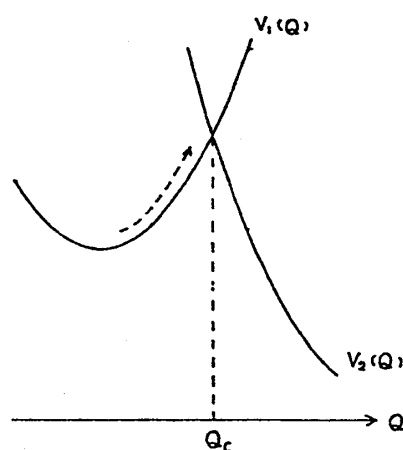


Fig. 7

図7のように、2つのポテンシャル $V_1(Q)$ と $V_2(Q)$ の交点 $Q = Q_c$ の近傍を考える。2つのポテンシャルのエネルギー差は

$$\Delta E = V_1(Q) - V_2(Q) = Q_c - Q \quad (21)$$

となる。ただし(19)の表式を用いた。このエネルギー差が Q の運動につれて変化する速度はエネルギー Q の変化速度を

$$v \left(v \equiv \frac{i}{\hbar} [H_L, Q], H_L : \text{フォノン系のハミルトニアン} \right)$$

とすると,

$$\langle v^2 \rangle \simeq \overline{\omega}^2 \langle Q^2 \rangle = \overline{\omega}^2 2 S k_B T,$$

$\overline{\omega}$: フォノンの平均周波数

より, $\overline{\omega} \sqrt{2 S k_B T} \equiv \overline{v}$ と考えられる。 Q_c における遷移の断熱度を考えるために、次の二つの量を考えて、以下のa)及びb)の場合について検討する。⁴⁾

$$\frac{\hbar}{\left(\frac{J^2}{\epsilon}\right)} = \frac{\hbar \epsilon}{J^2} : \text{二つのポテンシャルのエネルギー差が}\epsilon\text{であるとき、関係する2つの電子状態が、相互作用}J\text{により mix するのに要する時間（相手の状態をお互いに認識するのに要する時間）}$$

住 齊

$$\frac{\varepsilon}{\bar{\nu}} = \frac{\varepsilon}{\bar{\omega} \sqrt{2 S k_B T}} \quad : \text{2つのポテンシャルのエネルギー差が}\varepsilon\text{以下である時間}$$

$$(a) \quad J^2 \ll \hbar \bar{\omega} \sqrt{2 S k_B T} \quad \left(\text{即ち, } \frac{\hbar}{\left(\frac{J^2}{\varepsilon}\right)} \gg \frac{\varepsilon}{\bar{\nu}} \right) \text{の場合}$$

これは J が小さい極限であり、非断熱極限を与える。相互作用が小さいので、又は、 Q の運動が余り速いので、2つの電子状態が十分 mix する余裕がない。このとき、 J に関する摂動論がよい近似で使える。

Q が交差点 Q_C を一回通過する毎の遷移の割合を η とすると、上に述べた状況では、

$$\eta \ll 1$$

である。一方、 Q_C にまで達する Q の熱ゆらぎが起こる単位時間当りの回数は、

$$\frac{\bar{\omega}}{2\pi} e^{-\beta E_A}$$

であるから、遷移確率 W は

$$W \sim \frac{\bar{\omega}}{2\pi} \eta e^{-\beta E_A} = \nu e^{-\beta E_A} \quad (22)$$

となる。 $(\nu \propto J^2 \text{ である})$

非断熱極限では、

$$\nu \ll \frac{\bar{\omega}}{2\pi}$$

となっている。

$$(b) \quad J^2 \gg \hbar \bar{\omega} \sqrt{2 S k_B T} \quad \left(\text{即ち, } \frac{\hbar}{\left(\frac{J^2}{\varepsilon}\right)} \ll \frac{\varepsilon}{\bar{\nu}} \right) \text{の場合}$$

これは J が十分大きい極限であり、断熱極限を与える。2つの電子状態は十分に mix できる余裕がある。従って、 J に関する摂動論は使えない。

ポテンシャル曲線の形状によりさらに2つの場合が考えられる。

Case (I) : 図5-2のようなポテンシャル交差の場合には、断熱ポテンシャルとして、図8-1が得られる。このとき、強い mixing が逆に、断熱ポテンシャル間の電子の遷移を起こりにくくする。交差点にまで達する Q のゆらぎが起ったときに、実際に遷移が起こる割合を η とすると、

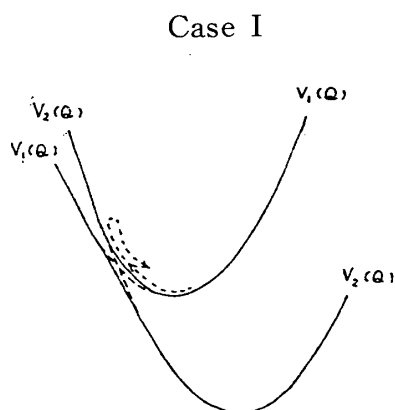


Fig. 8-1

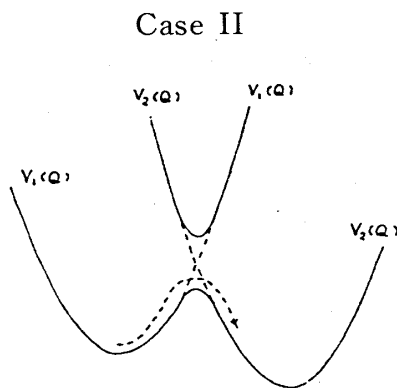


Fig. 8-2

$$\eta \ll 1$$

である。遷移確率を、 $W = \nu e^{-\beta E_A}$ という形に書くと、

$$\nu \ll \frac{\bar{\omega}}{2\pi}$$

となっている。

Case (II) : 図 5-1 のようなポテンシャル交差の場合には、断熱ポテンシャルとして、図 8-2 が得られる。このとき、ポテンシャル交差点即ち、断熱ポテンシャルの山にまで達する Q のゆらぎが起こると、必ず電子の乗り移りが起こると考えてよい。すなわち、

$$\eta \approx 1$$

であり、遷移確率 W は、

$$W = \frac{\bar{\omega}}{2\pi} e^{-\beta E_A}$$

となる。この場合、pre-factor $\frac{\bar{\omega}}{2\pi}$ はもはや J に依らなくなる。(この factor は attempt frequency と呼ばれている。)

以上述べたのは J が十分大きい極限 (断熱極限) および J が十分小さい極限 (非断熱極限) の 2 つの場合であったが、次にこの 2 つの中間の状況を考える。このような状況を扱うのに、Landau-Zener の公式⁵⁾がある。それに依ると、図 7 において、 Q が速度 v でポテンシャル交差点 Q_c を通過した後に、遷移が起っている場合は、

住 斉

$$\eta_0 = 1 - \exp \left[-\frac{2\pi J^2}{\hbar v} \right], \quad (23)$$

となる。

非断熱極限は (23) 式において,

$$\frac{2\pi J^2}{\hbar v} \ll 1$$

の場合であり, この時

$$\begin{aligned} \eta_0 &\simeq \frac{2\pi J^2}{\hbar v} \ll 1 \\ 1 - \eta_0 &\simeq 1 \end{aligned}$$

となる。ここで $1 - \eta_0$ は, 遷移が起こらない割合である。

一方, 断熱極限は,

$$\frac{2\pi J^2}{\hbar v} \gg 1$$

の場合で,

$$\eta_0 \simeq 1, \quad 1 - \eta_0 = \exp \left[-\frac{2\pi J^2}{\hbar v} \right] \ll 1$$

となっている。

両極限の間の場合も含めた実際の遷移確率 $\mathcal{W}$ は, 上述の elementary event が交差点 Q_c で何回か起った後に, Q がポテンシャル $V_2(Q)$ で緩和する方向に進む割合 η で決まる。具体的計算は, 文献 4 にゆずるが, その結果のみ以下に示す。

図 9 は, 横軸に断熱パラメータ r

$$r = \frac{\pi J^2}{\hbar v} = \frac{\pi J^2}{\hbar \omega \sqrt{2 S k_B T}}$$

をとって r の増大とともに η がどのように変化するかを, 図 5 の Case (I), Case (II) のそれぞれについて示したものである。 r が小さい範囲では, いずれの場合も

$$\eta \simeq 2\sqrt{\pi} r$$

という関係で, η は r に比例するが r が大きくなると, Case (I) では η は減少して 0 に近づくのに対して, Case (II) では η は 1 に漸近する。

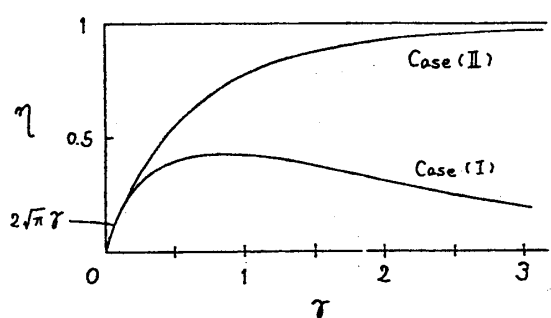


Fig. 9

§ 3. 光励起直後の hot phonon の効果

3-1. 二次光学過程

二次光学過程と呼ばれているものには2種類ある。一つは、共鳴ラマン散乱のように、物質の virtual な励起を通じて散乱が起こる過程である。(図10) この時、入射光から散乱光までが一続きの(コヒーレンスを保つ)過程である。物質系の relaxation に伴う hot phonon は発生しない。もう一つは、real に物質が励起される過程であり、これには、H. L. (hot luminescence) と O. L. (ordinary luminescence) がある。このとき、励起された系の relaxation に伴う hot phonon が発生する。それらが relax している途中に出て来る光が H. L. であり、relaxation の後に出て来る光が O. L. である。以下では、物質が real に励起される場合を扱う。

電子の励起状態におけるフォノンのハミルトニアンを、

$$H_e = \sum_j \frac{\hbar \omega_j}{4} (P_j^2 + Q_j^2) \quad (24)$$

但し、

$$[P_j, Q_{j'}] = -2i \delta_{jj'}$$

と書く。相互作用の配位座標を

$$Q = \sum_j V_j Q_j$$

のように表わす。

電子の基底状態のハミルトニアンを、

$$\begin{aligned} H_g &= H_e + Q - E_1 \\ &= \sum_j \frac{\hbar \omega_j}{4} \left[P_j^2 + \left(Q_j + \frac{2V_j}{\hbar \omega_j} \right)^2 \right] - E_1 - S \end{aligned} \quad (25)$$

住 齊

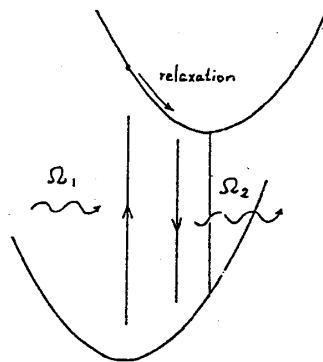


Fig. 10

ここで,

$$S = \sum_j \frac{V_j^2}{\hbar \omega_j}$$

とする。ハミルトニアンの運動エネルギーの部分を除いた残りが断熱ポテンシャルである。

それらは、一次元配位座標 Q のみによって表わすことが出来、以下のようになる。

$$V_e(Q) = \frac{1}{4S} Q^2 \quad (26)$$

$$V_g(Q) = \frac{1}{4S} Q^2 + Q - E_1$$

光励起 (エネルギー Ω_1) は, Frank-Condon の原理に従って, Q を保存して起こると思えてよいので, 光励起直後のフォノン系の初期分布関数は,

$$\rho(0) = \delta(V_e(Q) - V_g(Q) - \Omega_1) \rho_g \quad (27)$$

$$\rho_g = \exp(-\beta H_g) / \text{Tr}(e^{-\beta H_g})$$

となる。励起後の時間発展は Liouville 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H_e, \rho(t)] \quad (28)$$

によって決まり, この解は,

$$\rho(t) = e^{-iH_e t/\hbar} \rho(0) e^{iH_e t/\hbar} \quad (29)$$

である。これを用いると, 励起後の時刻 t において, エネルギー Ω_2 の光が放出される確率は

$$\begin{aligned}
S(\varrho_1 \varrho_2; t) &= \text{Tr} [\delta(V_e(Q) - V_g(Q) - \varrho_2) \rho(t)] \\
&= \text{Tr} [\rho_g e^{iH_e t/\hbar} \delta(V_e(Q) - V_g(Q) - \varrho_2) e^{-iH_e t/\hbar} \\
&\quad \times \delta(V_e(Q) - V_g(Q) - \varrho_1)] \quad (36)
\end{aligned}$$

に比例する。ここで、

$$V_e(Q) - V_g(Q) = E_1 - Q$$

$$Q(t) = e^{iH_e t/\hbar} Q e^{-iH_e t/\hbar}$$

を用いると、(30) は、

$$S(\varrho_1 \varrho_2; t) = \langle \delta(E_1 - Q(t) - \varrho_2) \delta(E_1 - Q - \varrho_1) \rangle \quad (31)$$

但し

$$\langle \dots \rangle = \text{Tr} [\rho_g \dots]$$

という相関関数の形に表わせる。

以下、(32) 式の計算をフォノンを古典的に扱って行う。このとき、 $[P_j, Q_{j'}] = 0$ として良い。従って、相関関数の計算は、以下の(32)式を使っておこなえる。

$$\begin{aligned}
\langle \dots \rangle &= \text{Tr} [\rho_g \dots] \\
&= \left\{ \prod_j \frac{\hbar \omega_j}{4 \pi k_B T} \int dP_j \int dQ_j \right. \\
&\quad \times \exp \left[-\frac{\frac{1}{4} \hbar \omega_j (P_j^2 + (Q_j + \frac{2V_j}{\hbar \omega_j})^2)}{k_B T} \right] \times \dots \left. \right\} \quad (32)
\end{aligned}$$

ここで、 $Q(t)$ は、量子論、古典論に関係なく、

$$\begin{aligned}
Q(t) &= e^{iH_e t/\hbar} Q e^{-iH_e t/\hbar} \\
&= \sum_j V_j Q_j(t)
\end{aligned}$$

住 斉

$$= \sum_j V_j (Q_j \cos \omega_j t + P_j \sin \omega_j t) \quad (33)$$

である。ところで、吸収スペクトル $I(\Omega_1)$ は前にも計算したが、

$$\begin{aligned} I(\Omega_1) &= \langle \delta(E_1 - \Omega_1 - Q) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi S k_B T}} \exp \left[-\frac{(E_1 - \Omega_1)^2}{4 S k_B T} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

である。 $I(\Omega_1)$ で規格した平均を考えると便利である。

$$\langle \cdots \rangle_{\Omega_1} \equiv \langle \cdots \delta(E_1 - Q - \Omega_1) \rangle / I(\Omega_1) \quad (34)$$

光吸収が起った後に発生する Q の平均の運動は、

$$\begin{aligned} \bar{Q}(t, \Omega_1) &= \langle Q(t) \rangle_{\Omega_1} \\ &= (E_1 - \Omega_1) r(t) \end{aligned} \quad (35)$$

但し、

$$r(t) = \sum_j \frac{V_j^2}{\hbar \omega_j} \cos \omega_j t / \sum_j \frac{V_j^2}{\hbar \omega_j} \quad (36)$$

であり、平均値 $\bar{Q}(t, \Omega_1)$ のまわりの Q の熱的揺動の平均幅は、

$$\begin{aligned} D(t) &\equiv \sqrt{\langle (Q(t) - \bar{Q}(t, \Omega_1))^2 \rangle_{\Omega_1}} \\ &= \sqrt{(1 - r^2(t)) 2 S k_B T} \end{aligned} \quad (37)$$

となる。以上のことから、(30) の $S(\Omega_1, \Omega_2; t)$ を

$$S(\Omega_1, \Omega_2; t) \equiv I(\Omega_1) L(\Omega_2, t; \Omega_1)$$

と書いたとき、規格化された発光スペクトル $L(\Omega_2, t; \Omega_1)$ は、

$$\begin{aligned} L(\Omega_2, t; \Omega_1) &= \langle \delta(E_1 - \Omega_2 - Q(t)) \rangle_{\Omega_1} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi D(t)}} \exp \left[-\frac{(\Omega_2 - E_1(t; \Omega_1))^2}{2 D(t)^2} \right] \end{aligned} \quad (38)$$

但し、

$$\begin{aligned}
 E_1(t; \Omega_1) &= E_1 - \bar{Q}(t, \Omega_1) \\
 &= (1 - R(t)) E_1 + R(t) \Omega_1
 \end{aligned} \tag{39}$$

となる。ここで、 $L(\Omega_2, t; \Omega_1)$ は、

$$\int L(\Omega_2, t; \Omega_1) d\Omega_2 = 1$$

のように規格化された2次発光スペクトルである。この結果は、キュムラント展開によって得られた結果⁶⁾と一致する。

(36)の $R(t)$ は、 $t=0$ で $R(t=0)=1$ 、 $t>0$ で異なった周波数を持つ構成要素間の dephasing のために減衰振動を行う。phonon の周波数 $\{\omega_j\}$ が $2\omega_B$ という幅のスペクトル分布を持っているとすると、 $R(t)$ の振巾の減衰の平均 rate は、

$$\sim \frac{\pi}{\omega_B} \equiv t_d$$

である。この t_d は、系の thermalization time を与える。

$L(\Omega_1, \Omega_2; t)$ を次の limiting case で考えてみよう。

(i) $t=0$

$$R(t=0)=1, D(t=0)=0, E_1(t=0, \Omega_1)=\Omega_1 \text{ より}$$

$$L(\Omega_2, 0; \Omega_1) = \delta(\Omega_2 - \Omega_1) \tag{40}$$

(ii) $t \gg t_d$

$$R(t)=0, D(t)=\sqrt{2Sk_B}, E_1(t, \Omega_1)=E_1 \text{ より}$$

$$L(\Omega_2, t; \Omega_1) = K(\Omega_2) = \text{通常発光スペクトル}$$

従って

$$S(\Omega_1, \Omega_2; t) = I(\Omega_1) K(\Omega_2)$$

(41)

この場合には、 $S(\Omega_1, \Omega_2; t)$ は、吸収と発光の積となる。即ち、phonon 系が relax した後では、発光スペクトルの位置及びその形状は、励起条件によらなくなる。

(iii) $t \lesssim t_d$

Ω_1 と Ω_2 は相関し、 $L(\Omega_2, t; \Omega_1)$ は hot luminescence を与える。そのピークエネルギー $E_1(t; \Omega_1)$ は、平均の phonon 周期で(減衰)振動する。(図11-1, 2)

住 齊

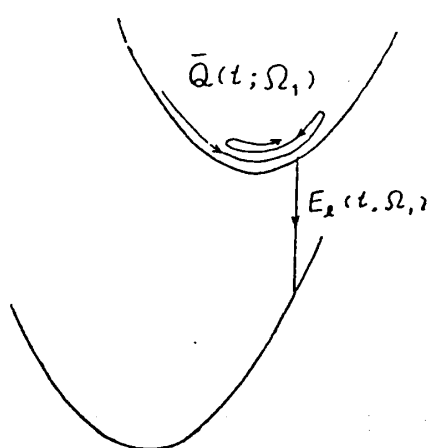


Fig. 11-1

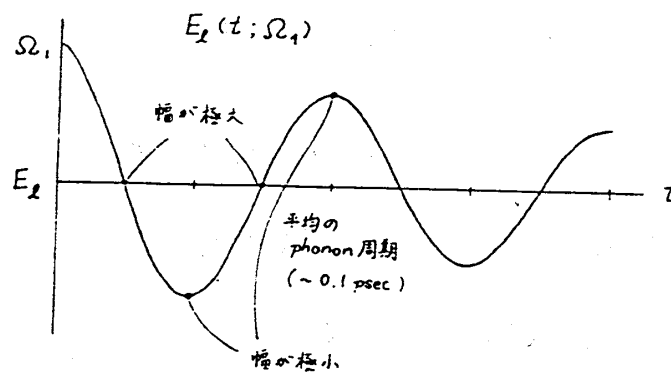


Fig. 11-2

定常励起の場合，上記のスペクトルの重ね合わせを観測する。すなわち

$$L(\Omega_2; \Omega_1) = \int_0^{\infty} dt L(\Omega_2, t; \Omega_1) e^{-t/t_r} \quad (42)$$

t_r : 励起状態の radiative life time

このとき， ordinary luminescence (O. L.) と hot luminescence (H. L.) の割合は，

$$\frac{\text{H. L.}}{\text{O. L.}} \simeq \frac{t_d}{t_r}$$

であり，これは通常は 1 より非常に小さい。

3-2. hot transfer

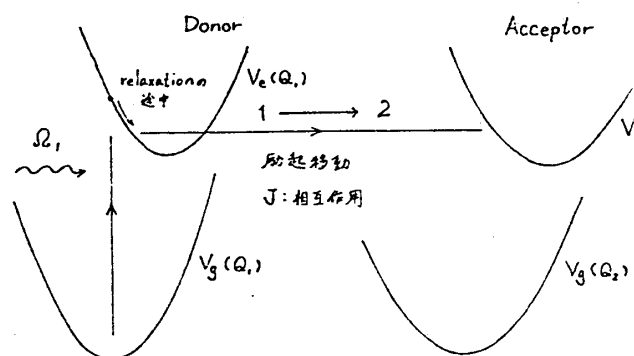


Fig. 12

Donor の光励起直後 phonon 系が緩和し切る前には， donor から acceptor への励起又は電子移動の確率が大きくなり得る。⁷⁾ この現象を hot transfer という。

Ω_1 のパルス光をあててから t 秒後での励起移動の rate は

$$R(\Omega_1; t) = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \int d\Omega_2 L_1(\Omega_2, t; \Omega_1) I_2(\Omega_2) \quad (43)$$

で与えられる。これは一般化された Förster-Dexter 公式である。ここで、 $L_1(\Omega_2, t; \Omega_1)$ は、(39) 式の donor からの二次発光スペクトルである。この式の導出は、以下の通りである。

光励起直後のフォノン系の分布関数は、

$$\rho(0) = \delta(V_e(Q_1) - V_g(Q_1) - \Omega_1) \rho_g \quad (44)$$

ρ_g : donor, acceptor とともに基底状態にあるときのフォノン密度行列

であり、その時間発展は、

$$\rho(t) = e^{-iH_e t/\hbar} \rho(0) e^{iH_e t/\hbar} \quad (45)$$

H_e : donor のみが励起状態にあるときのフォノンハミルトニアン

である。励起移動の rate は、黄金則により、

$$R(\Omega_1; t) = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \frac{\text{Tr} [\delta(V_e(Q_1) + V_g(Q_2) - V_g(Q_1) - V_e(Q_2)) \rho(t)]}{\text{Tr} [\delta(V_e(Q_1) - V_g(Q_1) - \Omega_1) \rho_g]} \quad (46)$$

で与えられる。更に、

$$\delta(V_e(Q_1) + V_g(Q_2) - V_g(Q_1) - V_e(Q_2)) \quad (47)$$

$$= \int d\Omega_2 \delta(V_e(Q_1) - V_g(Q_1) - \Omega_2) \delta(V_e(Q_2) - V_g(Q_2) - \Omega_2)$$

なる関係と、(44), (45) を用い

$$\langle \dots \rangle = \text{Tr} [\dots \rho_g],$$

及び

$$\langle \dots \rangle_{\Omega_1} = \langle \dots \delta(V_e(Q_1) - V_g(Q_1) - \Omega_1) \rangle$$

$$\div \langle \delta(V_e(Q_1) - V_g(Q_1) - \Omega_1) \rangle$$

なる notation を使うと、

住 斉

$$R(\Omega_1, t) = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \int d\Omega_2 < \delta(V_e(Q_1(t)) - V_g(Q_1(t)) - \Omega_2) \\ \times \delta(V_e(Q_2) - V_g(Q_2) - \Omega_2) >_{\Omega_1} \quad (48)$$

ここで,

$$Q_1(t) = e^{iH_e t/\hbar} Q_1 e^{-iH_e t/\hbar}.$$

Donor と acceptor は十分離れているのでそのまわりの phonon Q_1 と Q_2 は互いに独立と考えてよい。したがって独立に平均がとれ,

$$R(\Omega_1, t) = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \int d\Omega_2 < \delta(V_e(Q_1(t)) - V_g(Q_1(t)) - \Omega_2) >_{\Omega_1} \\ \times < \delta(V_e(Q_2) - V_g(Q_2) - \Omega_2) > \quad (49) \\ = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \int d\Omega_2 L_1(\Omega_2, t; \Omega_1) I_2(\Omega_2)$$

$L_1(\Omega_2, t; \Omega_1)$: donor 分子の二次発光スペクトル

$I_2(\Omega_2)$: acceptor 分子の吸収スペクトル

となり, (43) 式が得られた。

(43) 式を次の limiting case について考えてみよう。

(i) $t \gg t_d$ (t_d : thermalization time)

$L_1(\Omega_2, t; \Omega_1) = K_1(\Omega_2) =$ donor の通常発光スペクトル

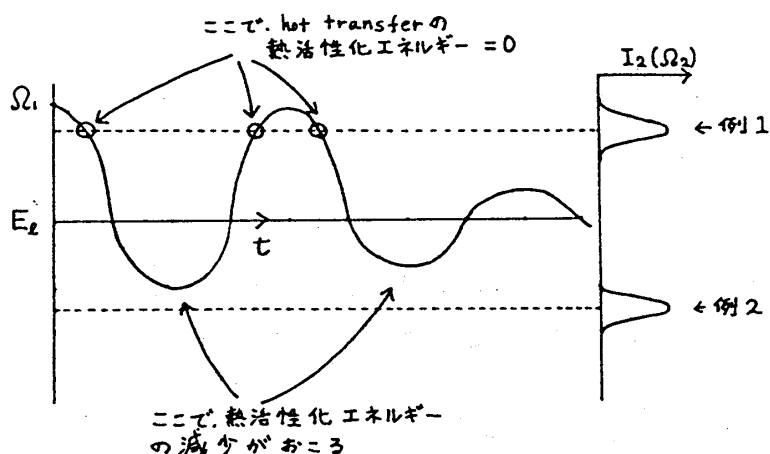
$$R(\Omega_1, t) = \int d\Omega K_1(\Omega) I_2(\Omega) \quad (50)$$

となり, これは Förster-Dexter 公式である。

(ii) $t \lesssim t_d$

この場合, 励起直後に transfer が増大する。これを hot transfer という。 $L_1(\Omega_2, t; \Omega_1)$ のピーク位置 $E_1(t; \Omega_1)$ の時間変化を図 13 に示した。Acceptor の吸収スペクトルとしては, 図中例 1 及び例 2 の場合がある。例 1 では, $t \lesssim t_d$ で, hot transfer は熱活性化なしに起こる。一方, 例 2 では, $t \lesssim t_d$ で, hot transfer は, $t \gg t_d$ における活性化エネルギーよりも小さい活性化エネルギーで起こる。

ところで, 前の二次光学スペクトルの議論より,

Fig. 13 $L_1(\Omega_2, t; \Omega_1)$ のピーク位置

$$\begin{aligned}
 L(\Omega_2, t; \Omega_1) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi} D_1(t)} \exp \left[-\frac{(\Omega_2 - E_1(t, \Omega_1))^2}{2 D_1(t)^2} \right] \\
 D_1^2(t) &= 2 S k_B T (1 - r^2(t)) \\
 I_2(\Omega_2) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi} D_2} \exp \left[-\frac{(\Omega_2 - E_a)^2}{2 D_2^2} \right] \\
 D_2^2 &= 2 S k_B T
 \end{aligned}
 \tag{51}$$

であるから、(43) と (51) より反応 rate は

$$R(\Omega_1, t) = \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi (D_1(t)^2 + D_2^2)}} \exp \left[-\frac{(E_1(t, \Omega_1) - E_a)^2}{2 (D_1(t)^2 + D_2^2)} \right]
 \tag{52}$$

E_a : acceptor の吸収帯のピークエネルギー

定常励起のときの反応 rate は

$$R(\Omega_1) = \int_0^\infty dt e^{-t/t_r} R(\Omega_1, t)
 \tag{53}$$

t_r : donor 分子の radiative life time

で与えられる。 $t \lesssim t_d$ では $R(\Omega_1, t)$ は $R(\Omega_1, \infty)$ より非常に大きくなり得る。従って、hot luminescence のときとは違って、hot transfer (一般には reaction) は、定常励起でも観測しうる。実際

住 齊

$$\frac{\text{hot transfer}}{\text{ordinary transfer}} \gg \frac{t_d}{t_r}$$

となる。

次に、反応を活性化エネルギーの点から見てみよう。

(i) $E_1(t, \Omega_1)$ が $t = t_c$ で E_a をよぎる場合 (図 13 の例 1)

幅 $\sqrt{D_1(t)^2 + D_2^2}$ が $E_1(t, \Omega_1)$ の振幅より十分小さいならば、 $t \sim t_c$ で (52) は

$$\begin{aligned} R(\Omega_1, t) &\simeq \frac{2\pi}{\hbar} J^2 \delta(E_1(t, \Omega_1) - E_a) \\ &= \frac{2\pi J^2}{\hbar |\bar{v}(t, \Omega_1)|} \delta(t - t_c) \end{aligned} \quad (54)$$

$$\bar{v}(t, \Omega_1) \equiv \frac{d}{dt} \bar{Q}(t, \Omega_1) = -\frac{d}{dt} E_1(t, \Omega_1)$$

となり、このとき熱活性化エネルギーはゼロ。

Note : $\frac{2\pi J^2}{\hbar |\bar{v}|}$ は Landau-Zener 公式の最初の展開項である。

(ii) $E_1(t, \Omega_1)$ が E_a に達しない場合 (図 13 の例 2)

$$E_A \equiv \frac{(E_a - E_1)^2}{4(S_1 + S_2)} : \text{phonon が緩和した後における反応の熱活性化エネルギー}$$

$$E_i \equiv \frac{(\Omega_1 - E_1)^2}{4S_1} : \text{光励起によって donor 分子に蓄積されたフォノンの全エネルギー}$$

$$g \equiv \sqrt{\frac{S_1}{S_1 + S_2}} < 1$$

これらの定義と、(39), (50) を使うと、(52) の exp の中は次のように変形できる。

$$\frac{(E_a - E_1(t; \Omega_1))^2}{2(D_1(t)^2 + D_2^2)} = \frac{(\sqrt{E_A} - r(t)g\sqrt{E_i})^2}{(1 - r(t)^2 g^2) k_B T}$$

したがって、時刻 t における熱活性化エネルギーは、

$$E_A(t) = \frac{(\sqrt{E_A} - r(t)g\sqrt{E_i})^2}{1 - r(t)^2 g^2} \quad (55)$$

となる。 $r(t)g = x$ とすると

$$f(x) = \frac{(\sqrt{E_A} - x\sqrt{E_i})^2}{1 - x^2}$$

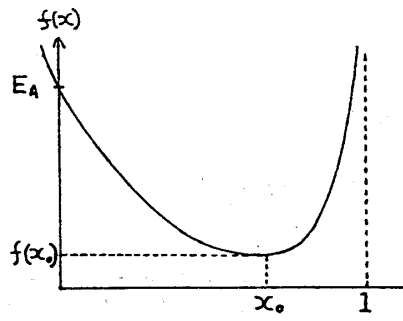


Fig. 14

となるが、図 14 はそのグラフである。 $f(x)$ が極小になる点を $x = x_0$ とする。このとき、

$$(x_0, f(x_0)) = \begin{cases} (\sqrt{E_i/E_A}, E_A - E_i), & \text{for } E_i < E_A \\ (\sqrt{E_A/E_i}, 0), & \text{for } E_i > E_A \end{cases} \quad (56)$$

時刻 t につれて、(36) 式の $r(t)$ は -1 から 1 の間を動くので、 x は $-g \sim g$ を掃く。従って、定常励起のときに、 E_i と E_A の大小により、次の三つの場合が考えられる。

(a) $E_i < g^2 E_A$ (即ち、 $\sqrt{E_i/E_A} < g$)

$x = x_0 = \sqrt{E_i/E_A}$ で $E_A(t)$ は極小となる。よって hot transfer の熱活性化エネルギー $\bar{E}_A$ は (56) より

$$\bar{E}_A = E_A - E_i \quad (57)$$

(b) $g^2 E_A < E_i < E_A/g^2$ (即ち、 $\sqrt{E_i/E_A} > g$ で $\sqrt{E_A/E_i} > g$)

$x = x_0$ は実現できない。このとき $E_A(t)$ の最小点は $x = g$ で得られ、

$$\bar{E}_A = \frac{(\sqrt{E_A} - g \sqrt{E_i})^2}{(1 - g^2)} \quad (58)$$

となる。

(c) $E_i > E_A/g^2$ (即ち、 $\sqrt{E_A/E_i} < g$)

$x = x_0 = \sqrt{E_A/E_i}$ が実現されるので、(56) より

$$\bar{E}_A = 0 \quad (59)$$

このときは、 $E_i(t, \Omega_1)$ が E_a をよぎる場合になっている。

以上のことを図示すると次のようになる。(図 15)

住 齊

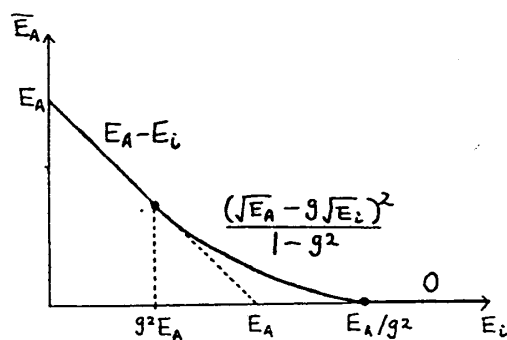


Fig. 15

hot transfer から hot 無輻射遷移 (又は反応) への一般化

hot transfer は、以下及び次章のようにして hot 無輻射遷移 (又は反応) として一般化できる。励起移動のときと全く同様にして、donor (Q_1), acceptor (Q_2) の断熱ポテンシャルは、

$$V_g(Q_1) = \frac{1}{4S_1} Q_1^2, \quad V_e(Q_1) = \frac{1}{4S_1} (Q_1 - 2S_1)^2 + E_1 + S_1 \quad (56)$$

$$V_g(Q_2) = \frac{1}{4S_2} Q_2^2, \quad V_e(Q_2) = \frac{1}{4S_2} (Q_2 - 2S_2)^2 + E_a - S_2$$

と表わせる。また、 S_1, S_2, Q_1, Q_2 を

$$S = S_1 + S_2, \quad S' = (S_1^{-1} + S_2^{-1})^{-1} \quad (57)$$

$$Q = Q_2 - Q_1 + 2S_1, \quad Q' = \left(\sqrt{\frac{S_2}{S_1}} Q_1 + \sqrt{\frac{S_1}{S_2}} Q_2 \right) - 2\sqrt{S_1 S_2}$$

で表わす。 Q は反応座標、 Q_1 は光励起座標である。

hot transfer では、図 12 の系は次の 3 つのエネルギー状態で記述される。すなわち

$$V_e(Q_1) + V_g(Q_2) - E_1 = \frac{1}{4S} (Q'^2 + Q^2)$$

$$V_g(Q_1) + V_e(Q_2) - E_1 = \frac{1}{4S} (Q'^2 + Q^2) - Q + E_a - E_1 \quad (58)$$

$$V_g(Q_1) + V_g(Q_2) - E_1 = \frac{1}{4S} \{ (Q' + 2\sqrt{S_1 S_2})^2 + (Q - 2S_1)^2 \} - E_1$$

光励起が起こると donor が励起される。この点を A 点とする。A 点では、

$$Q_1 = 2S_1 + E_1 - \mathcal{Q}_1, \quad Q_2 = 0$$

であるから、 Q, Q' になおすと、

$$A: \{ Q = \mathcal{Q}_1 - E_1, \quad Q' = -\sqrt{\frac{S_2}{S_1}} (\mathcal{Q}_1 - E_1) \} \quad (59)$$

となる。そのあと donor から acceptor に励起移動が起こる。この点を R とする。ここでは

$$V_e(Q_1) + V_g(Q_2) = V_g(Q_1) + V_e(Q_2)$$

であるから、 Q, Q' では、

$$R: \{ Q = E_a - E_1, \quad Q' = 0 \} \quad (60)$$

となる。光励起後、励起移動が起こらなければ、フォノン系は Q, Q' の原点 O で緩和する。

その状況を Q, Q' 平面で描くと図 16 になる。ここで、OA 方向と OR 方向の間の方向余弦は

$$\frac{OA'}{OA} = \frac{|\mathcal{Q}_1 - E_a|}{\sqrt{1 + \frac{S_2}{S_1}} |\mathcal{Q}_1 - E_a|} = \sqrt{\frac{S_1}{S_1 + S_2}} = g \quad (61)$$

であり、 g は反応座標 (Q) と光励起座標 (Q_1) との間の相互作用を表わす。

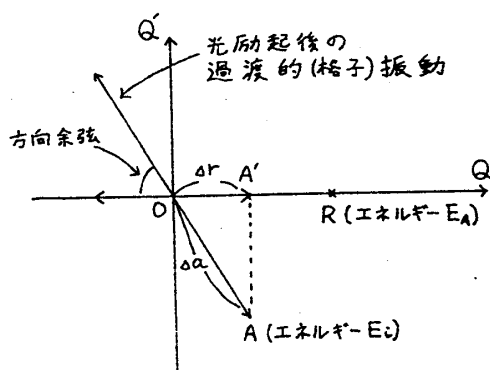


Fig. 16

光励起後、格子系は A 点から原点 O に向って緩和する。このとき、OA 方向の過渡的(格子)振動が発生する。この振動が、方向余弦 g を通じて OR 方向の過渡的振動を引き起こし、これが R 点における励起移動(即ち反応)を促進する。

住 齊

§ 4. 格子緩和の途中に誘起される動的反応—無輻射遷移・励起移動・化学反応・原子移動・欠陥生成

図 16 に関して述べたことを基礎にして、今までの励起移動（遷移は J に関する摂動論で取扱われた）に限らない、一般的動的反応を記述する式を導くことを考えよう。⁸⁻¹⁰⁾

以前の扱いと同様にして、光励起後のフォノン系のハミルトニアンを、

$$H_L = \frac{1}{4} \sum_j \hbar \omega_j (P_j^2 + Q_j^2)$$

ただし

$$[P_j, Q_{j'}] = -2i \delta_{jj'}$$

とする。光励起に関する配位座標を

$$Q_a = \sum_j V_j Q_j, \quad S_a = \sum_j \frac{V_j^2}{\hbar \omega_j}$$

とする。光励起の起こる点 A（図 16 参照）を

$$A: Q_a = A_a (>0 \text{ として良い})$$

とする。

また、反応に関係する配位座標も同様にして

$$Q_r = \sum_j X_j Q_j, \quad S_r = \sum_j \frac{X_j^2}{\hbar \omega_j}$$

と表わす。反応の起こる点 R は、

$$R: Q_r = A_r (>0)$$

で決まるとする。

A 点の座標とエネルギーは、 $Q_a = A_a$ の条件下で

$$\frac{1}{4} \sum_j \hbar \omega_j Q_j^2$$

を最小にすることにより決まる。（ラグランジュの未定常数法により）

$$A \text{ 点の座標: } \left\{ Q_j = \frac{A_a}{S_a} \frac{V_j}{\hbar \omega_j} \right\}$$

$$A \text{ 点の格子エネルギー: } E_i = \frac{A_a^2}{4 S_a}$$

(62)

エネルギー E_i は光励起によって放出されるフォノンの全エネルギーである。

同様に、R 点についても $Q_r = \Delta_r$ の条件下で

$$\frac{1}{4} \sum_j \hbar \omega_j Q_j^2$$

を最小にするように決めてやると、

$$\text{R 点の座標: } \{ Q_j = \frac{\Delta_r}{S_r} \cdot \frac{V_j}{\hbar \omega_j} \} \quad (63)$$

$$\text{R 点の格子エネルギー: } E_A = \frac{\Delta_r^2}{4 S_r}$$

エネルギー E_A は熱平衡における反応の熱活性化エネルギーである。

また、光励起後の反応座標 Q_r の運動は、

$$Q_r(t) = e^{iH_L t/\hbar} Q_r e^{-iH_L t/\hbar} \quad (64)$$

$$= \sum_j X_j (Q_j \cos \omega_j t + P_j \sin \omega_j t)$$

である。

さて、これより先は、図 17 のように前出の Case (II) での断熱極限の場合（相互作用 J が十分に大きい場合）のみを扱う。（更に、系を古典的に扱う。）

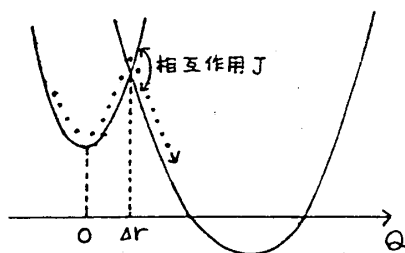


Fig. 17 $Q_r(t)$ が Δ_r を越えるとき必ず反応が起こる。

$Q_r(t)$ が Δ_r をよぎる時刻を、早い順に、

$$t_1, t_1', t_2, t_2', t_3, t_3', \dots$$

とし、そのときの速度は、

$$v(t) \equiv \frac{d}{dt} Q_r(t) \quad \left\{ \begin{array}{ll} > 0 & (t = t_i) \\ < 0 & (t = t_i') \end{array} \right. \quad (65)$$

住 齊

とする。

今考えている状況では、 $t = t_1$ で必ず反応が起こるので（断熱極限）、光励起後時刻 t での反応の収率は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \text{収率 } Y(t) &= \langle \theta(t - t_1) \rangle_a \\ &= \int_0^t d\tau \langle \delta(\tau - t_1) \rangle_a \end{aligned} \quad (66)$$

但し、

$$\langle \dots \rangle_a = \text{Tr} [e^{-\beta H_L} \delta(Q_a - A_a) \dots] / \text{Tr} [e^{-\beta H_L} \delta(Q_a - A_a)]$$

である。

平均のフォノン周期： $\bar{t} = 2\pi/\bar{\omega}$ を用いると、

$$t_2, t_2', t_3, t_3', \dots > t_1 + \frac{1}{2}\bar{t}$$

である。このことと、 $v(t = t_1') < 0$ から、 $\delta(\tau - t_1)$ は次のように書きかえられる。

$$\delta(\tau - t_1) = \theta(v(\tau)) v(\tau) \delta(Q_r(\tau) - A_r) \left[1 - \theta\left(\tau - t_1 - \frac{1}{2}\bar{t}\right) \right] \quad (67)$$

ここで、時刻 τ と $\tau - \frac{1}{2}\bar{t}$ における $Q_r(\tau)$ の揺動同志の相関と、同一時刻 τ における $Q_r(\tau)$ と $v(\tau)$ の揺動の相関とを無視すると、

$$\begin{aligned} \langle \delta(\tau - t_1) \rangle_a &= W(\tau) \left[1 - \langle \theta\left(\tau - t_1 - \frac{1}{2}\bar{t}\right) \rangle_a \right] \\ &= W(\tau) \left[1 - Y\left(\tau - \frac{1}{2}\bar{t}\right) \right] \end{aligned} \quad (68)$$

ここで、

$$W(\tau) = \langle \theta(v(\tau)) v(\tau) \rangle_a \langle \delta(Q_r(\tau) - A_r) \rangle_a$$

で定義される $W(\tau)$ は、時刻 τ における反応確率となっている。よって、時刻 t までに反応が起こる収率は、

$$Y(t) = \int_0^t d\tau W(\tau) \left[1 - Y\left(\tau - \frac{1}{2}\bar{t}\right) \right] \quad (69)$$

となる。

さて次に、 $W(\tau)$ の表式を与えよう。

平均の $Q_r(t)$ の運動は、

$$\begin{aligned}\bar{Q}_r(t) &= \langle Q_r(t) \rangle_a \\ &= \sqrt{\frac{S_r}{S_a}} A_a g r(t)\end{aligned}\quad (70)$$

である。ここで、 g はフォノン座標空間における Q_a と Q_r の方向余弦で、

$$g = \frac{\sum_j \frac{V_j X_j}{\omega_j}}{\sqrt{\sum_j \frac{V_j^2}{\omega_j} \cdot \sum_j \frac{X_j^2}{\omega_j}}}\quad (71)$$

また、 $r(t)$ は、振動緩和を記述する関数で、

$$\begin{aligned}r(t) &= \frac{\sum_j \frac{V_j X_j}{\omega_j} \cos \omega_j t}{\sum_j \frac{V_j X_j}{\omega_j}} \\ &= \overline{\cos \omega_j t}\end{aligned}\quad (72)$$

である。更に、 $\bar{Q}_r(t)$ のまわりの $Q_r(t)$ の熱的ゆらぎの平均幅は、

$$\begin{aligned}D_r(t) &= \sqrt{\langle (Q_r(t) - \bar{Q}_r(t))^2 \rangle} \\ &= \sqrt{(1 - g^2 r(t)^2) 2 S k_B T}\end{aligned}\quad (73)$$

で決まる。二次光学過程のときの計算と同様にして、

$$\langle \delta(Q_r(\tau) - A_r) \rangle_a = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D_r(\tau)} \exp \left[-\frac{(\bar{Q}_r(\tau) - A_r)^2}{2 D_r(\tau)^2} \right]\quad (74)$$

を得ることが出来る。

運動 $\bar{Q}_r(t)$ は、光励起によってフォノン系に蓄積されたエネルギー E_i によって駆動される。一般に、 $E_i \gg k_B T$ であるので、 $Q_r(t)$ の速度に関しては、そのゆらぎを無視して、

$$\langle \theta(v(\tau)) v(\tau) \rangle_a \simeq \theta \left(\frac{d}{d\tau} \bar{Q}_r(\tau) \right) \frac{d}{d\tau} \bar{Q}_r(\tau)\quad (75)$$

としてよいことを容易に示せる。

以上のことより、

$$\begin{aligned}W(\tau) &\simeq \frac{\sqrt{E_i} g \frac{d}{d\tau} r(\tau)}{\sqrt{\pi (1 - g^2 r(\tau)^2) k_B T}} \theta \left(g \frac{d}{d\tau} r(\tau) \right) \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{(\sqrt{E_i} - g r(\tau) \sqrt{E_i})^2}{(1 - g^2 r(\tau)^2) k_B T} \right]\end{aligned}\quad (76)$$

住 齊

を得る。

$\bar{Q}_r(t)$ が, Δ_r に近づくと毎に, $W(\tau)$ は鋭いピークを作り, そこで $Y(\tau)$ は階段状に増大する。 $\bar{Q}_r(t)$ が最初正の速度で Δ_r に近づくとき (図 18) の $W(\tau)$ 及び $Y(\tau)$ の時間変化の模式図を図 19 に示す。 $Y(\tau)$ は, $\bar{Q}_r(t)$ の過度的振動が減衰するとともに飽和値 Y に近づく。 Y は, 光励起直後の格子緩和によって誘起される反応の収率を与える。

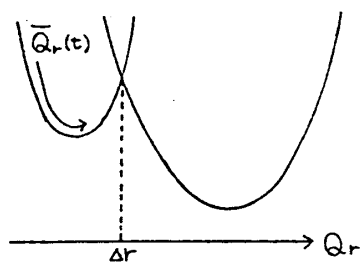


Fig. 18

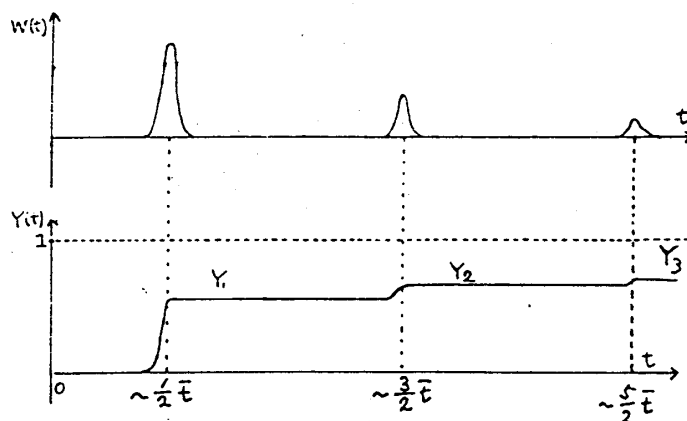


Fig. 19

$\frac{1}{2}\bar{t} < t < \frac{3}{2}\bar{t}$ での収率 Y_1 は, $gr(t) = x$ とすると

$$Y_1 = \sqrt{\frac{E_i}{\pi k_B T}} \int_{-|g|}^{|g|} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \exp \left[-\frac{(\sqrt{E_A} - 2\sqrt{E_i})^2}{(1-x^2) k_B T} \right] \quad (77)$$

と表わせる。

以下の 3 つの場合において, 収率 Y_1 および飽和値 Y を求めてみる。

(i) $|g| \sqrt{E_A} - \sqrt{E_i} \gg \sqrt{k_B T}$ ($E_i < g^2 E_A$) のとき

$x = \sqrt{E_i/E_A}$ の近傍が積分に効く。よって

$$Y_1 \simeq \sqrt{\frac{E_i}{E_A}} \exp \left[-\frac{E_A - E_i}{k_B T} \right] (\ll 1) \quad (78)$$

$r(t)$ の減衰の割合は $\sim \frac{\pi}{\omega_B}$ なので,

$$Y \simeq (x = \sqrt{E_i/E_A} \text{ のみたされる回数}) \times Y_1$$

$$= \frac{\bar{\omega}}{2\omega_B} \sqrt{\frac{E_i}{E_A}} \left(1 - \frac{1}{|g|} \sqrt{\frac{E_i}{E_A}} \right) \exp \left[-\frac{E_A - E_i}{k_B T} \right] \quad (79)$$

ここで,

$\bar{\omega}$: 平均フォノン角振動数

ω_B : $\{\omega_j\}$ スペクトルの半幅

(ii) $\sqrt{E_i} - |g| \sqrt{E_A} \gg \sqrt{k_B T}$ かつ $\sqrt{E_A} - |g| \sqrt{E_i} \gg \sqrt{k_B T}$ ($g^2 E_A < E_i < E_A / g^2$) のとき

振動の端の値 $x = |g|$ の近傍が積分に効く。よって

$$Y_1 \simeq \frac{(1-g^2)^{3/2} \sqrt{k_B T / E_A}}{2 \sqrt{\pi} (\sqrt{E_A / E_i} - |g|) (\sqrt{E_i / E_A} - |g|)} \times \exp \left[-\frac{(\sqrt{E_A} - |g| \sqrt{E_i})^2}{(1-g^2) k_B T} \right] \quad (80)$$

$\bar{Q}_r(t)$ の2回目以後の振動では、端の値の減衰のために、 Y_i ($i \geq 2$) の活性化エネルギーは増大する。従って Y_i ($i \geq 2$) を無視して良い。よって

$$Y \simeq Y_1 \quad (81)$$

となる。

(iii) $|g| \sqrt{E_i} - \sqrt{E_A} \gg \sqrt{k_B T}$ ($E_i > E_A / g^2$) のとき

$x = \sqrt{E_A / E_i}$ の近傍が積分に効く。このとき、平均の運動 $\bar{Q}_r(t)$ 自体が A_r をよぎるので

$$Y_1 \simeq 1, \quad Y \simeq 1 \quad (82)$$

となる。

定常励起においては、ここで求められた Y を観測することになる。しかし、この Y は、系の励起直後非常に短い時間内に決まってしまうことに注意しよう。

さて、以上考えてきたことを、実験と比較してみよう。

実 例

1. F 中心の発光消滅……NaCl を例として。

この例は、図5の Case (I) に当たる。NaCl では、F 吸収バンドの中心付近で照らした時、発光の量子収率 η_0 は、約 0.3 である。このとき、図20において、光励起で作られる点Aは、無輻射脱励起の起こる点Rより少し高くなっている。そこで、F バンドの低エネルギー側テールを励起するならば、作られる格子配置の点は、R 点より低くなり得る筈なので、 η_0 は増大する筈であり、無輻射脱励起の量子収率 η_R は減少する筈である。¹¹⁾

このことは、実際、脇田・鈴木・平井の実験¹²⁾と良く対応する。彼らによると、図21に示すように、無輻射脱励起の量子収率 η_R は、当てる光のエネルギー $\mathcal{Q}_1$ に依存し、 η_R は F バンド(図21の点線)の低エネルギー側の励起では著しく減少する。 η_R は色々な原因によっ

住 齊

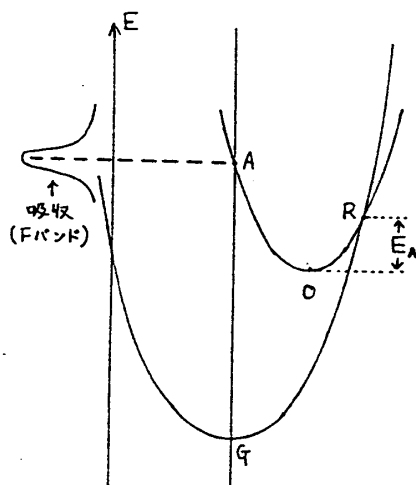


Fig. 20

て決まると思われるが,¹³⁾ その内 R 点を通る無輻射遷移によるものを Y とする。図 20 は、光励起座標と反応座標がお互いに反平行な場合に当たるので $g = -1$ である。従って、低エネルギー側励起で、 $E_i < E_A$ のとき、 Y は熱活性化型の温度変化をし、その活性化エネルギーは、 $E_A - E_i$ で非常に小さくなっている筈である。 η_R から Y を求める実験的手続きについては文献 7 を参照のこと。

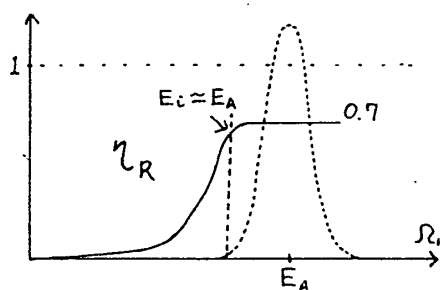


Fig. 21

2. 半導体素子内での電子-正孔再結合により促進される欠陥反応 (Recombination-Enhanced Defect Reaction)¹⁴⁾

半導体素子中に、少数担体を注入してやると、その一部は、素子の機能を作動させるためには使われず、深い欠陥準位による担体の無輻射捕獲→多重フォノン放出(エネルギー E_i)→欠陥の移動・欠陥の発生・アニールの促進などの欠陥反応の促進→素子の劣化 の過程を経て、素子の劣化を引き起こす。(図 22)

欠陥反応は、図 5 の Case (II) として記述できる。例えば担体注入下で、欠陥のアニール速度が増大するとともに、アニールの活性化エネルギーが減少することの実験データを図 23 に示す。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ における実験で得られた具体的数値を表に示す。

これよりわかるように、 $E_A(\text{REDR}) > E_A(\text{thermal}) - E_i$ であるので、 E_i の円の一部分

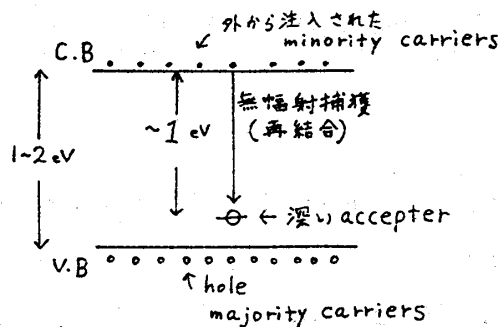


Fig. 22

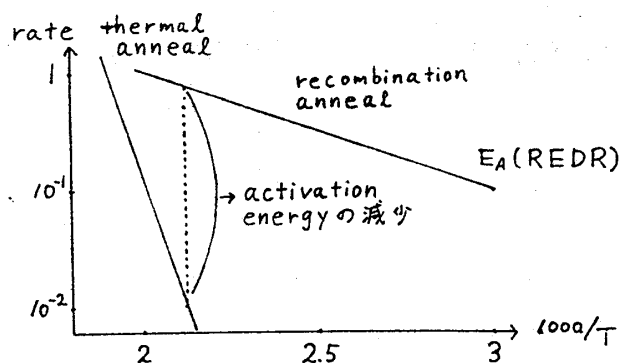


Fig. 23

Table. 1

X	$E_A(\text{thermal})$	E_c	$E_A(\text{REDR})$	$g(\text{理論値})$
0	1.34 eV	1.1 eV	0.46 eV	0.48
0.15	1.1	1.1	0.58	0.31
0.35	1.44	1.4	0.51	0.49
0.45	1.47	1.5	0.58	0.59

のみが、活性化エネルギーの減少に寄与している。この状況は、ここで述べた理論では、方向余弦 g が ± 1 でない場合として記述できる。

その他、藤島一本多効果として知られる、半導体電極の光励起によって、水の電気分解が促進される現象も、ここで述べた動的反応の一例と思われる。ここでは、光励起によって半導体中にまず自由電子・自由正孔の対が作られる。次に、電極の極性によって、どちらかの担体が電極表面に達し、そこで吸着水分子に無輻射捕獲され、そこでバンドギャップ程度のエネルギー

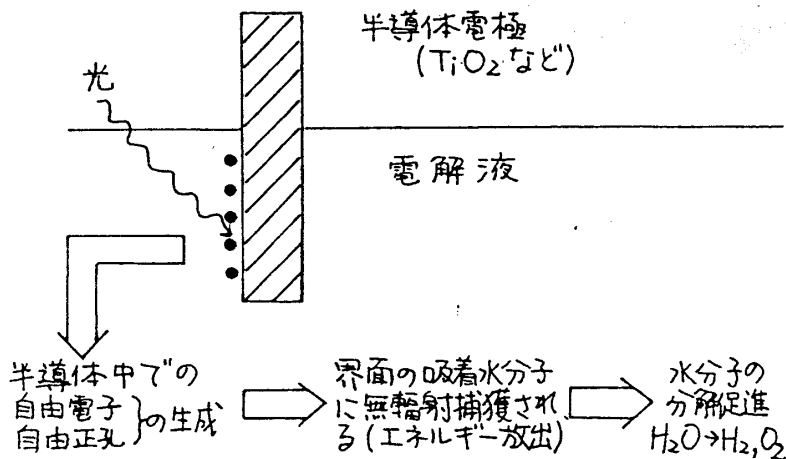


Fig. 24

住 齊

一を散逸する。その際に、水分子の分解が促進されるという過程が起っていると思われる。

文 献

- 1) F. Williams, D. E. Berry, and J. E. Bernard: "*Radiationless Processes*" ed. B. DiBartolo (Plenum, New York, 1980) p. 1.
- 2) R. A. Marcus: "*Tunneling in Biological Systems*" ed. B. Chance, D. C. DeVault, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schrieffer, and N. Sutin (Academic, New York, 1979) p. 109.
- 3) F. Auzel: "*Radiationless Processes*" ed. B. DiBartolo (Plenum, New York, 1980) p. 213.
- 4) H. Sumi: J. Phys. Soc. Japan **49** (1980) 1701.
- 5) 例えば L. D. Landau and E. M. Lifshitz: "量子力学" 佐々木健, 好村滋洋, 井上健男訳 (東京図書)
- 6) Y. Toyozawa, A. Kotani and A. Sumi: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 1495.
- 7) H. Sumi: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1709, 及び in "*Electronic Excitations and Interaction Processes in Organic Molecular Aggregates*" ed. P. Reineker, H. Haken and H. C. Wolf (Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- 8) H. Sumi: J. Phys. Soc. Japan **51** (1982) 1745.
- 9) H. Sumi: Physica B + C **116** (1983) 39.
- 10) H. Sumi: Physica B + C **117 & 118** (1983) 197.
- 11) H. Sumi: Solid State Commun. **43** (1982) 73.
- 12) S. Wakita, Y. Suzuki and M. Hirai: J. Phys. Soc. Japan **50** (1981) 2781 及び *Semiconductors and Insulators* (to be published, 1983).
- 13) G. Baldacchini, D. S. Pan and F. Lüty: Phys. Rev. **B24** (1981) 2174.
- 14) L. C. Kimerling: Solid State Electron. **21** (1978) 1391.
- 15) J. Shirafuji, T. Kikuchi, K. Oka and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. (to be published, 1983).
- 16) H. Sumi: Phys. Rev. B (Submitted, 1983).