弱く相互作用するボソン模型の運動方程式

室谷悠太

2020 年 2 月 15 日

半導体の光学応答に二種類の励起子が関与するものとする[*1]。自由粒子としてのそれらの運動は、ハミルトニアン

$$H_{\mathrm{X}} = \sum_{\sigma} \epsilon_{\sigma} c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} \tag{1}$$

によって記述される。ここで $\sigma = \pm$ は励起子の種類を表し、ϵ_{σ} と c_{σ} はそれぞれのエネルギー及び消滅演算子である。後者はボソンの交換関係に従うものとする。自由粒子からのずれを考えると、まず励起子間相互作用

$$H_{\mathrm{XX}} = \frac{v}{V} \left(\sum_{\sigma} \frac{R_{\sigma}}{2} c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} c_{\sigma} c_{\sigma} + W c_{+}^{\dagger} c_{-}^{\dagger} c_{-} c_{+} \right) \tag{2}$$

が重要になる。ここで $v = \pi a_{\mathrm{B}}^{3}$ は励起子の体積、a_{B} は励起子ボーア半径、V は系の体積を表す。R_{σ} は同じ励起子間の斥力相互作用に対応する（$R_{\sigma} > 0$）。W の符号は場合によるが、両励起子が電子や正孔のスピンを共有しない場合には引力となる（$W < 0$）。このとき励起子分子という束縛状態も生じるため、新たに励起子分子の消滅演算子 d を導入して

$$H_{\mathrm{B}} = \epsilon_{\mathrm{B}} d^{\dagger} d, \ H_{\mathrm{XB}} = \sqrt{\frac{v}{V}} K \left(c_{+}^{\dagger} c_{-}^{\dagger} d + d^{\dagger} c_{-} c_{+} \right) \tag{3}$$

の二項を追加しなければならない[*2]。このうち一つ目は励起子分子のエネルギー ϵ_{B} を与え、二つ目は励起子のペアが励起子分子に変換される過程を表している。系の観測には普通光を使うので、最後に光との相互作用

$$H_{\mathrm{int}} = -\sqrt{\frac{V}{v}} \sum_{\sigma} (\mathbf{d}_{\sigma} \cdot \mathbf{E}) c_{\sigma}^{\dagger} \left(1 - \frac{v}{V} \nu c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} \right) + \mathrm{h.c.} \tag{4}$$

を取り入れる。ここで $\mathbf{d}_{\sigma}$ はバンド間遷移双極子モーメント、$\mathbf{E}$ は光の電場、ν は位相空間充填効果を表すパラメーターである。以上で得られた全ハミルトニアン

$$H = H_{\mathrm{X}} + H_{\mathrm{XX}} + H_{\mathrm{B}} + H_{\mathrm{XB}} + H_{\mathrm{int}} \tag{5}$$

に基づいて光学応答の考察をするのが弱く相互作用するボソン模型（weakly interacting boson model, WIBM）である [1]。

電気分極は

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{\sigma} \mathbf{d}_{\sigma}^{*} p_{\sigma} + \mathrm{c.c.} \tag{6}$$

[*1] スピンの異なる同種励起子でもよいし、異種励起子（重い正孔励起子と軽い正孔励起子など）であってもよい。

[*2] 励起子分子に含まれる励起子は互いに相関しているため、$d^{\dagger} \neq c_{+}^{\dagger} c_{-}^{\dagger}$ となるからである。

と表されるため、繰り込まれた励起子分極

$$p_\sigma \equiv \langle c_\sigma \rangle' - \nu \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\sigma \rangle' \tag{7}$$

の時間発展が知りたい。ここでプライム付きの量は、煩雑な因子 v/V を消すために規格化された期待値

$$\langle c_\sigma \rangle' \equiv \sqrt{\frac{v}{V}} \langle c_\sigma \rangle \tag{8}$$

$$\langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\rho \rangle' \equiv \left(\frac{v}{V}\right)^{3/2} \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\rho \rangle \tag{9}$$

を表している。まず $\langle c_\sigma \rangle'$ に対するハイゼンベルク方程式は

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_+ \rangle' = \epsilon_+ \langle c_+ \rangle' + R_+ \langle c_+^\dagger c_+ c_+ \rangle' + W \langle c_-^\dagger c_- c_+ \rangle' + K \langle c_-^\dagger d \rangle' \\ - (\mathbf{d}_+ \cdot \mathbf{E}) \left(1 - 2\nu \langle c_+^\dagger c_+ \rangle'\right) + (\mathbf{d}_+ \cdot \mathbf{E})^* \nu \langle c_+^2 \rangle' \end{aligned} \tag{10}$$

となる[*3]。ここで新たに

$$\langle c_\sigma^\dagger d \rangle' \equiv \frac{v}{V} \langle c_\sigma^\dagger d \rangle \tag{11}$$

$$\langle c_\sigma^\dagger c_\sigma \rangle' \equiv \frac{v}{V} \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma \rangle \tag{12}$$

$$\langle c_\sigma^2 \rangle' \equiv \frac{v}{V} \langle c_\sigma^2 \rangle \tag{13}$$

を定義した。(10) 式中に出てくる高次の相関関数は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_+^\dagger c_+ \rangle' = (\mathbf{d}_+ \cdot \mathbf{E})^* \langle c_+ \rangle' - \langle c_+^\dagger \rangle' (\mathbf{d}_+ \cdot \mathbf{E}) + O(E^4) \tag{14}$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_+ \rangle' = \epsilon_+ \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_+ \rangle' - (\mathbf{d}_+ \cdot \mathbf{E}) \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma \rangle' - (\mathbf{d}_\sigma \cdot \mathbf{E}) \langle c_\sigma^\dagger c_+ \rangle' \\ + (\mathbf{d}_\sigma \cdot \mathbf{E})^* \langle c_\sigma c_+ \rangle' + O(E^5) \end{aligned} \tag{15}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_-^\dagger d \rangle' = (\epsilon_{\mathrm{B}} - \epsilon_-) \langle c_-^\dagger d \rangle' + K \langle c_-^\dagger c_- c_+ \rangle' + O(E^5) \tag{16}$$

に従う。右辺の $O(E^n)$ は電場について n 乗の補正項を表しており、三次の非線形応答においては無視して構わない。また、上記以外に $\langle c_\sigma c_\rho \rangle'$ や $\langle c_-^\dagger c_+ \rangle'$ も計算しなければならないが、これらについては $\langle c_\sigma c_\rho \rangle' \simeq \langle c_\sigma \rangle' \langle c_\rho \rangle'$、$\langle c_-^\dagger c_+ \rangle' \simeq \langle c_-^\dagger \rangle' \langle c_+ \rangle'$ なる近似が妥当であると仮定する。

上記の近似は、実際には緩和過程を考慮して初めて意味を持つ[*4]。まず分極の位相緩和は (10) 式右辺に

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_\sigma \rangle' \Big|_{\mathrm{relax}} = -i\hbar \gamma_\sigma \langle c_\sigma \rangle' \tag{17}$$

を足して表される。一方、励起子の再結合寿命は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma \rangle' \Big|_{\mathrm{relax}} = -i\hbar \Gamma_\sigma \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma \rangle' \tag{18}$$

を (14) 式に足せば記述できる。同様に $\langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\rho \rangle'$ や $\langle c_\sigma^\dagger d \rangle'$ についても独立した緩和定数を導入することができるが、これらについては構成要素の演算子についてそれぞれの緩和を合成するの

[*3] $\langle c_- \rangle'$ については下付き添え字の $\pm$ を入れ替えれば得られる。

[*4] 緩和がなければ、A と B 二つの演算子に対して $\langle AB \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle$ が常に成り立つため。

が簡単であろう。すなわち、

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\rho\rangle'\Big|_{\mathrm{relax}} = -i\hbar(\gamma_\rho+\Gamma_\sigma)\langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\rho\rangle' \tag{19}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle c_\sigma^\dagger d\rangle'\Big|_{\mathrm{relax}} = -i\hbar(\gamma_{\mathrm{B}}+\gamma_\sigma)\langle c_\sigma^\dagger d\rangle' \tag{20}$$

とおくのが簡便な近似である。実際には $\Gamma_\sigma \ll \gamma_\sigma, \gamma_{\mathrm{B}}$ であることが多いため、以下では $\Gamma_\sigma = 0$ とおく。

以上をまとめると、電場について三次まででは

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}p_\sigma = (\epsilon_\sigma - i\hbar\gamma_\sigma)p_\sigma + R_\sigma q_\sigma + Wr_\sigma + Ks_\sigma - (\mathbf{d}_\sigma\cdot\mathbf{E})(1-4\nu n_\sigma) \tag{21}$$

が得られる。ここで

$$n_\sigma \equiv \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma\rangle',\ q_\sigma \equiv \langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\sigma\rangle',\ r_\pm \equiv \langle c_\mp^\dagger c_\mp c_\pm\rangle',\ s_\pm \equiv \langle c_\mp^\dagger d\rangle' \tag{22}$$

であり、それぞれに対応する運動方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}n_\sigma = (\mathbf{d}_\sigma\cdot\mathbf{E})^* p_\sigma - p_\sigma^*(\mathbf{d}_\sigma\cdot\mathbf{E}) \tag{23}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}q_\sigma = (\epsilon_\sigma - i\hbar\gamma_\sigma)q_\sigma - 2(\mathbf{d}_\sigma\cdot\mathbf{E})n_\sigma + (\mathbf{d}_\sigma\cdot\mathbf{E})^* p_\sigma^2 \tag{24}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}r_\pm = (\epsilon_\pm - i\hbar\gamma_\pm)r_\pm - (\mathbf{d}_\pm\cdot\mathbf{E})n_\mp + \left[(\mathbf{d}_\mp\cdot\mathbf{E})^* p_\mp - p_\mp^*(\mathbf{d}_\mp\cdot\mathbf{E})\right]p_\pm \tag{25}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}s_\pm = \left[\epsilon_{\mathrm{B}} - \epsilon_\mp - i\hbar(\gamma_{\mathrm{B}}+\gamma_\mp)\right]s_\pm + Kr_\pm \tag{26}$$

である。このうち、実は第三式は解くことができて

$$r_\pm = n_\mp p_\pm \tag{27}$$

を与える[*5]。結局、(21)、(23)、(24)、(26)、(27) 式を連立して解き、(6) 式に代入すれば、三次の非線形光学応答を計算できる。

この枠組みは、コヒーレントな非線形光学応答のみならず、インコヒーレントな励起子が存在するときの線形応答を計算するのにも有効である。インコヒーレントな励起子は、ポンプ光 $\mathbf{E}_0$ によって励起されたのち位相緩和したものとみなせるから、

$$n_\sigma \propto E_0^2,\ p_\sigma = q_\sigma = r_\sigma = s_\sigma = 0 \tag{28}$$

を始状態として、弱いプローブ光 $\mathbf{E}_1$ に対する最低次の応答を考えればよい。このとき (23)、(24) 式は

$$n_\sigma = \mathrm{constant},\ q_\sigma = 2n_\sigma p_\sigma \tag{29}$$

を与える。(25) 式は既に述べたように (27) 式によって解かれている。これより、$\mathbf{E}_1 = \bar{\mathbf{E}}_1 e^{-i\omega_1 t}$ とおいて (21)、(26) 式を解くと

$$s_\pm = -\frac{Kn_\mp(\mathbf{d}_\pm\cdot\bar{\mathbf{E}}_1)e^{-i\omega_1 t}}{[\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-\epsilon_\pm][\hbar\omega_1+i\hbar(\gamma_{\mathrm{B}}+\gamma_\mp)-(\epsilon_{\mathrm{B}}-\epsilon_\mp)]} \tag{30}$$

$$p_\pm = -\frac{(\mathbf{d}_\pm\cdot\bar{\mathbf{E}}_1)e^{-i\omega_1 t}}{\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-(\epsilon_\pm+2R_\pm n_\pm+Wn_\mp)} \times\left\{1-4\nu n_\pm + \frac{K^2 n_\mp}{[\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-\epsilon_\pm][\hbar\omega_1+i\hbar(\gamma_{\mathrm{B}}+\gamma_\mp)-(\epsilon_{\mathrm{B}}-\epsilon_\mp)]}\right\} \tag{31}$$

[*5] ただし、電場について三次までの解である。

が得られる。$n_\sigma(\propto E_0^2)$ で展開したとき最低次で正しくなるように気を付けて式変形すると、

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{[\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-(\epsilon_\pm+2R_\pm n_\pm+Wn_\mp)][\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-\epsilon_\pm][\hbar\omega_1+i\hbar(\gamma_{\rm B}+\gamma_\mp)-(\epsilon_{\rm B}-\epsilon_\mp)]}\\
&\simeq\frac{1}{[\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-\epsilon_\pm]^2[\hbar\omega_1+i\hbar(\gamma_{\rm B}+\gamma_\mp)-(\epsilon_{\rm B}-\epsilon_\mp)]}\\
&=\frac{\xi_{\rm B}^{-1}}{[\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-\epsilon_\pm]^2}-\frac{\xi_{\rm B}^{-2}}{\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-\epsilon_\pm}+\frac{\xi_{\rm B}^{-2}}{\hbar\omega_1+i\hbar(\gamma_{\rm B}+\gamma_\mp)-(\epsilon_{\rm B}-\epsilon_\mp)}\\
&=\xi_{\rm B}^{-1}\frac{\partial}{\partial\epsilon_\pm}\frac{1}{\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-\epsilon_\pm}-\frac{\xi_{\rm B}^{-2}}{\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-\epsilon_\pm}+\frac{\xi_{\rm B}^{-2}}{\hbar\omega_1+i\hbar(\gamma_{\rm B}+\gamma_\mp)-(\epsilon_{\rm B}-\epsilon_\mp)}
\end{aligned}
\tag{32}
$$

より、

$$
\begin{aligned}
p_\pm\simeq&-\frac{(1-4\nu n_\pm-K^2\xi_{\rm B}^{-2}n_\mp)(\mathbf{d}_\pm\cdot\bar{\mathbf{E}}_1)e^{-i\omega_1 t}}{\hbar(\omega_1+i\gamma_\pm)-[\epsilon_\pm+2R_\pm n_\pm+(W+K^2\xi_{\rm B}^{-1})n_\mp]}\\
&-\frac{(K^2\xi_{\rm B}^{-2}n_\mp)(\mathbf{d}_\pm\cdot\bar{\mathbf{E}}_1)e^{-i\omega_1 t}}{\hbar\omega_1+i\hbar(\gamma_{\rm B}+\gamma_\mp)-(\epsilon_{\rm B}-\epsilon_\mp)}
\end{aligned}
\tag{33}
$$

と書き換えられる。ただし簡単のために

$$\gamma_+=\gamma_- \tag{34}$$

とおき、

$$\xi_{\rm B}=\epsilon_++\epsilon_--\epsilon_{\rm B}+i\gamma_{\rm B} \tag{35}$$

と定義した。$\gamma_{\rm B}$ が十分小さければ、$\xi_{\rm B}$ は励起子分子の束縛エネルギーに等しい。

(33) 式の構造を調べると、まず位相空間充填効果により、励起子の振動子強度が $4\nu n_\pm$ だけ減ることがわかる。加えて $K^2\xi_{\rm B}^{-2}n_\mp$ 分の減少を見せるが、これは周波数 $\omega_1=\epsilon_{\rm B}-\epsilon_\mp$ における励起子分子の誘導吸収に移行した成分である。さらに励起子吸収線は励起子間相互作用によって $\omega_1=\epsilon_\pm+2R_\pm n_\pm+(W+K^2\xi_{\rm B}^{-1})n_\mp$ にシフトする。実際には異なる励起子間の相互作用によるシフトは起こらないことから

$$W+K^2\xi_{\rm B}^{-1}\simeq 0 \tag{36}$$

という条件が課される [2]。結局、インコヒーレントな励起子が存在するときの過渡吸収スペクトルは

1. 位相空間充填効果 ν_σ によるブリーチング
2. 同じ励起子間の斥力相互作用 R_σ によるブルーシフト及びブロードニング
3. 励起子分子の形成 K による誘導吸収

を示し、引力相互作用 W の効果は K の効果と打ち消し合う。なお、項目 2. のブロードニングは $\mathrm{Im}\,R_\sigma<0$ を導入することで記述される。

参考文献

[1] Yu. P. Svirko, M. Shirane, H. Suzuura, M. Kuwata-Gonokami, “Four-Wave Mixing Theory at the Excitonic Resonance: Weakly Interacting Boson Model,” J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 674 (1999).

[2] Th. Östreich, K. Schönhammer, and L. J. Sham, “Theory of exciton-exciton correlation in nonlinear optical response,” Phys. Rev. B **58**, 12920 (1998).