

光誘起相転移における  
パターン形成のダイナミクス

矢吹 亮太郎  
博士（理学）

総合研究大学院大学  
数物科学研究科  
物質構造科学専攻

平成14年度  
（2002）

# 目次

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>励起子間相互作用の導出</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>励起子間相互作用の異方性</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Model</b>	<b>7</b>
4.1	多励起子-Einstein フォノン強結合系	8
4.2	2次元面間の相互作用	10
4.3	PIPT の条件	11
<b>5</b>	<b>逐次発展方程式の導出</b>	<b>13</b>
5.1	Master 方程式	13
5.2	逐次世代交代近似	17
5.3	Frozen 励起子を平均場として扱う方法	19
5.4	Frozen 励起子の Damping	21
5.5	1次元系への適用	22
5.6	2次元系への拡張	24
<b>6</b>	<b>Results and Discussion</b>	<b>25</b>
6.1	初期増殖過程と量子的トンネル過程	25
6.2	励起子間相互作用の異方性と特徴的空間パターン	28
6.3	異方性の強さと励起子の増殖効率	31
6.4	空間パターンの時間変化	34
6.5	励起パルス数依存性	41
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>43</b>

# 1 Introduction

絶縁性結晶に可視光を照射すると、励起された電子が微視的に周囲の格子を变形させることはよく知られており、光誘起構造変化と呼ばれている。この現象は、格子緩和とも呼ばれており、これまで、さまざまな絶縁体について詳細な研究がなされている。[1] しかし、このような光誘起による構造の変化は、従来、励起電子の周囲にある僅か数個の原子や分子だけで起きる、限定的な現象であると考えられてきた。

ところが、最近、光によって誘起されるこの微視的な構造変化が、新たな電子的、構造的な秩序をもった巨視的ドメインへと成長する現象が発見されて大変注目を集めている。この現象は、光誘起相転移 (PIPT) と呼ばれている。[2,3]

最近のレーザー分光技術の飛躍的な進歩により、PIPT について多くの詳細な実験結果が報告されるようになった。[4-15] これによれば、PIPT に共通する特徴として、転移効率が励起光の強度及び波長に対して特徴的な非線型性を示す点がまず挙げられる。[6,9,11] 励起光波長を一定に保ったまま強度を増加させると、ある閾値を越えるまでは PIPT は起こらないが、それを越えたところから転移効率が上昇する。一方、結晶の単位体積当たりに吸収されるエネルギーを固定したまま励起光波長を変えた場合、その波長に依存して PIPT が起こる場合と起こらない場合とがある。更に、一部の金属錯体や有機ポリマーでは、2種類の波長の励起光を利用する事によって、2つの異なる相が相互に切り替わる現象が観測されている。[9,13] これらの特徴を利用して、PIPT は次世代の記憶媒体や光スイッチといった応用の面でも期待されている。また、光誘起相それ自体についても、熱転移相と酷似してはいるが、明らかに異なる特徴が見られることが報告されている。[12]

このように、PIPT に関する種々の不思議な現象が発見されており、実験的 [4-15] にも理論的 [2,16-24] にも精力的な研究が進められている。しかし、PIPT の詳しい機構については未解決の問題が数多く残されている。特に、光照射後の初期緩和過程における励起状態の増殖・拡大については、その微視的機構がほとんど明らかになっていない。これまで発見されている PIPT が起きる物質は、多重安定性を持っている事が知られており、熱的にも相転移が起きる事が確認されている。しかし、物質に多重安定性が潜在的に備わっていたとして

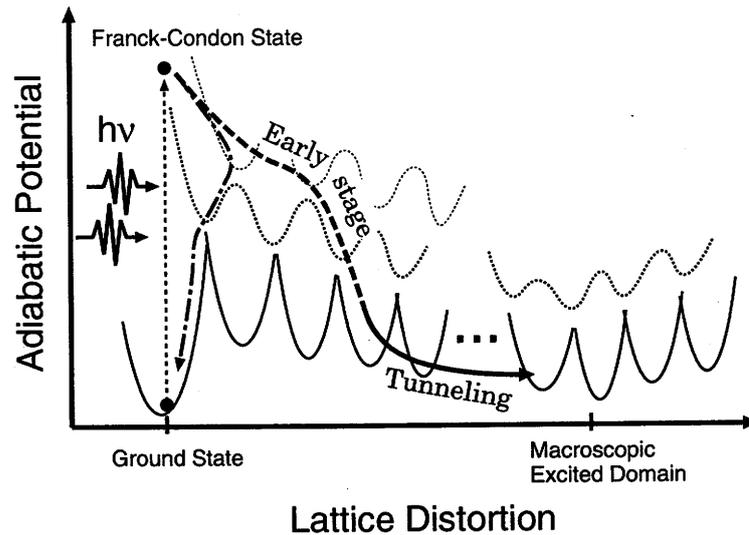


図 1: 断熱ポテンシャル面と緩和経路。

も、それだけで PIPT が起きるというわけではない。それは、光励起後の初期において、極めて頻繁に非断熱遷移が起きるからである。つまり、PIPT の成否は、初期の段階で、非断熱遷移過程を通して、ある程度の大きさの励起ドメインが形成されるか否かという点に強く依存するのである。しかも、図 1 に示すような緩和経路は確率的に決まる。そこで、我々は初期緩和過程で励起子が高い効率で増殖する条件を理論的な立場から研究する。本研究の目的は、PIPT に関する最も基本的な疑問である「励起状態の増殖が微視的な格子緩和に留まらずに、巨視的な PIPT に至る機構は何か」を明らかにする事にある。

励起状態を増殖・拡大する微視的機構に関しては、いくつかの可能性が考えられる。PIPT における増殖機構として、電子相関と電子・格子相互作用が協力的に作用している事が知られている。しかし、電子・格子相互作用は格子振動の速さに制限されるので、ここで注目する初期過程に於いては、遅延のない電子間 Coulomb 相互作用に起因する機構を考える。特に、光により生成された励起子の増殖機構を考える為、励起子間相互作用に注目する。まず、最も基本的な性質である電子・正孔の遍歴性に着眼した場合、後述するように、電子及び、正孔が遍歴的な場合と局在的な場合で、それぞれ、励起子間相互作用が等方的及び、異方的

になると考えられる。そこで、この「相互作用の異方性」の効果と初期過程に於ける励起子の増殖効率との関係を明らかにする。更に、その異方性がどのように作用するかを明確にする為、光励起後の時間・空間発展をシミュレートし、ドメインの幾何学的変化を数学的に定量化して解析する。クラスターの成長の主な要因に含まれる特徴が空間パターンに直接反映される事は、拡散律速凝集等の古典的シミュレーション [26,30] によって良く知られており、空間パターンの解析によって効率的増殖の機構がより一層明らかになると考えられる。

ここで、従来の PIPT に関する理論的研究について通覧する。その研究の多くは格子振動モードを古典的な振動子として扱い、基底状態上の1つ又は2つの断熱ポテンシャル面によって議論を進めていた。[16,20-22] この方法は、ある程度の大きさのドメインが形成された後の系の振る舞いを議論するには極めて有効な手段である。しかし、上述の通り、PIPT の初期緩和過程を議論するには不十分である。従って、格子振動も含めて系の物理量を演算子として扱う非断熱的且つ、量子力学的な計算が不可欠である。PIPT の非断熱的な量子力学計算に関しては、唯一、溝内らによる1次元系の量子的動力学シミュレーションの方法が公表されている。[17,18] この中で彼らは、光励起後に生成された励起子の増殖効率は、その初期条件に極めて敏感に依存する事を示した。しかし、1次元系の計算に留まった為、実際の2次元、3次元系において「空間パターンが如何に形成されていくか」という議論はなされなかった。そこで、本研究では、2次元系における非断熱的・量子的動力学計算に基づいて数値シミュレーションを行う。その結果として、励起子間相互作用の異方性が強い場合に励起子はより効率良く増殖する事を示す。また、異方性の効果を空間パターンの特徴を解析する事によって明確にする。更に、空間パターン解析の立場から励起密度の依存性についても議論する。

以下、本研究の内容について概観する。まず、第2章では、励起子間相互作用を導出する一般的な方法について述べる。次に、第3章では、「励起子間相互作用の異方性」について定性的に説明する。第4章では、本研究の中心的な考え方とモデルについて述べる。第5章では、計算法と近似法について述べる。そして、第6章で計算結果を示し、最後に、第7章で結論を与える。

## 2 励起子間相互作用の導出

はじめに、本研究で用いる励起子間相互作用を一般的なモデルを用いて導出する。このモデルは、電子状態として、完全に満たされた価電子帯の上端と空の伝導帯の下端のみを考える。但し、簡単のためにスピンの自由度は無視する。この場合、場の演算子  $\Psi, \Psi^\dagger$  は、各サイト  $l$  に局在した Wannier 関数  $W_j(r-l)$  によって次のように展開することが出来る。

$$\Psi(r) = \sum_l \sum_j a_{lj} W_j(r-l), \quad (1)$$

$$\Psi^\dagger(r) = \sum_l \sum_j a_{lj}^\dagger W_j^*(r-l). \quad (2)$$

ここで、 $j(=V,C)$  は価電子帯と伝導帯、 $r$  は位置ベクトル、 $a_{lj}^\dagger (a_{lj})$  はサイト  $l$ 、バンド  $j$  に電子を生成 (消滅) させる演算子を表す。なお、長さの単位は格子定数とする。まず、電子及び、正孔間に働く Coulomb 相互作用から導かれる励起子間相互作用について述べる。その相互作用を表す Hamiltonian 演算子は、

$$H_{int} = \frac{1}{2} \int \int dr dr' \Psi^\dagger(r) \Psi^\dagger(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \Psi(r) \Psi(r') \quad (3)$$

であるから、式 (2) を代入すると、

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum_{l_1, l_2, l_3, l_4} \sum_{j_1, j_2, j_3, j_4} a_{l_1 j_1}^\dagger a_{l_2 j_2}^\dagger a_{l_3 j_3} a_{l_4 j_4} \times \int \int dr dr' W_{j_1}^*(r-l_1) W_{j_2}^*(r'-l_2) \frac{e^2}{|r-r'|} W_{j_3}(r'-l_3) W_{j_4}(r-l_4) \quad (4)$$

となる。ここで、局在条件から  $l_1 = l_4 = l, l_2 = l_3 = l'$  のみを考慮して励起子表示に書き換える。その結果得られた相互作用の中で、非断熱遷移確率を与える励起子の  $l \leftrightarrow l'$  サイト間跳び移りエネルギー： $T(|l-l'|)$  と  $l, l'$  サイト間の 3 次の非調和型相互作用： $G(|l-l'|)$ 、そして、断熱ポテンシャル面を決める 4 次の非調和型相互作用  $V(|l-l'|)$  を以下に示す。

$$T(|l-l'|) = W(VCV C), \quad (5)$$

$$G(|l-l'|) = W(VCCC) - W(VVVC), \quad (6)$$

$$V(|l-l'|) = \frac{1}{2} \{ W(CCCC) + W(VVVV) - 2W(CVVC) \}, \quad (7)$$

$$W(j_1 j_2 j_3 j_4) \equiv \int \int dr dr' W_{j_1}^*(r-l) W_{j_2}^*(r'-l') \frac{e^2}{|r-r'|} W_{j_3}(r'-l') W_{j_4}(r-l). \quad (8)$$

このように、電子及び、正孔間の Coulomb 相互作用から自然に励起子間相互作用が導出される。また、励起子を擬ボーズ粒子とみなし、擬ボーズ演算子で表現した場合には、元来、この相互作用が非線形・非調和型である事を示した。次章では、これらの相互作用に生じる異方性及び、等方性について述べる。

ここで、跳び移りについて述べておく。電子及び、正孔の跳び移り積分は、局在した励起子を構成する電子と正孔とで独立である。従って、励起子全体としての  $T(|l-l'|)$  は、電子の跳び移りと正孔の跳び移りが和の形となる。結局、電子と正孔の各々の Wannier 関数が異方的であったとしても、全体としては平均されるので異方性は抑えられる。

### 3 励起子間相互作用の異方性

前章の一般論を受けて、この章では、励起子間相互作用に異方性及び、等方性が生じる理由について、次節以降の議論に深く関係する2種類の特徴的なケースを例示して定性的に述べる。前述の如く、励起子間相互作用は電子及び、正孔の Wannier 関数によって表現される。この Wannier 関数は、その定義により、各格子点を中心としてはいるが、遍歴電子系では常に、振動的に数サイト間に広がっており、本来、非局所的である。その非局在性によって、励起子間相互作用の様々な異方性が考えられよう。例えば、遍歴的な場合と局在的な場合の典型例として、次に示す2種類のケースを示す。

$$T(|l-l'|) = W(VCV C), \quad (5)$$

$$G(|l-l'|) = W(VCCC) - W(VVVC), \quad (6)$$

$$V(|l-l'|) = \frac{1}{2} \{ W(CCCC) + W(VVVV) - 2W(CVVC) \}, \quad (7)$$

$$W(j_1 j_2 j_3 j_4) \equiv \int \int dr dr' W_{j_1}^*(r-l) W_{j_2}^*(r'-l') \frac{e^2}{|r-r'|} W_{j_3}(r'-l') W_{j_4}(r-l). \quad (8)$$

このように、電子及び、正孔間の Coulomb 相互作用から自然に励起子間相互作用が導出される。また、励起子を擬ボーズ粒子とみなし、擬ボーズ演算子で表現した場合には、元来、この相互作用が非線形・非調和型である事を示した。次章では、これらの相互作用に生じる異方性及び、等方性について述べる。

ここで、跳び移りについて述べておく。電子及び、正孔の跳び移り積分は、局在した励起子を構成する電子と正孔とで独立である。従って、励起子全体としての  $T(|l-l'|)$  は、電子の跳び移りと正孔の跳び移りが和の形となる。結局、電子と正孔の各々の Wannier 関数が異方的であったとしても、全体としては平均されるので異方性は抑えられる。

### 3 励起子間相互作用の異方性

前章の一般論を受けて、この章では、励起子間相互作用に異方性及び、等方性が生じる理由について、次節以降の議論に深く関係する2種類の特徴的なケースを例示して定性的に述べる。前述の如く、励起子間相互作用は電子及び、正孔の Wannier 関数によって表現される。この Wannier 関数は、その定義により、各格子点を中心としてはいるが、遍歴電子系では常に、振動的に数サイト間に広がっており、本来、非局所的である。その非局在性によって、励起子間相互作用の様々な異方性が考えられよう。例えば、遍歴的な場合と局在的な場合の典型例として、次に示す2種類のケースを示す。

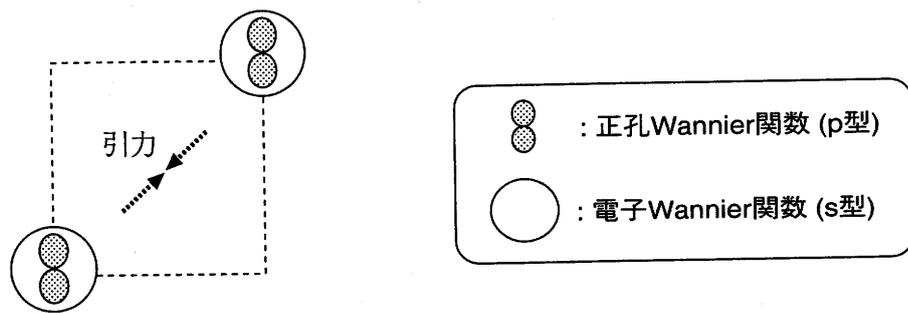


図 2: 電子 (s 型) と正孔 (p 型) の Wannier 関数が共に、格子点内にかなり強く局在している Frenkel 励起子等の場合。(1,1) 方向。

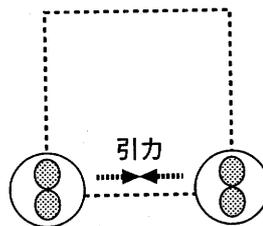


図 3: 電子 (s 型) と正孔 (p 型) の Wannier 関数が共に、格子点内にかなり強く局在している Frenkel 励起子等の場合。(1,0) 方向。

(1) 図 2 と図 3 は、所謂希ガス固体のような Frenkel 励起子の場合で、電子と正孔の Wannier 関数が格子点近傍に強く局在しているケースである。この場合、励起子間相互作用は、電子と正孔から生じる電気双極子モーメントのサイト間双極子-双極子引力相互作用が支配的になる。この引力には異方性はなく、等方的な場合の典型と言える。但し、双極子間相互作用は距離の 6 乗に反比例する為、等方的な相互作用といえども、対角方向に位置する隣接格子点間に働く相互作用は、最隣接サイト間のものに比べて非常に弱くなる。

(2) 図 4 ~ 図 6 に遍歴性の強いケースを示す。一例として、電子の Wannier 関数が d 型、正孔の Wannier 関数が p 型で、共に異方的に伸びている場合を考える。異方的に伸びた電子及び、正孔の Wannier 関数同士は対角方向の隣接サイト間で斥力として働く。一方、電子の伸びた Wannier 関数と、その最隣接サイトに位置する正孔 Wannier 関数との間では、引力として作用する。

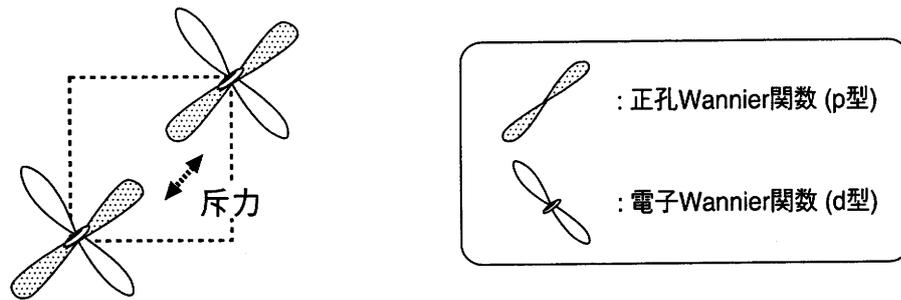


図 4: 遍歴性の強い場合。電子の Wannier 関数 (d 型) と正孔の Wannier 関数 (p 型)。(1,1) 方向。

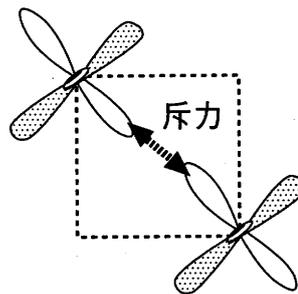


図 5: 遍歴性の強い場合。電子の Wannier 関数 (d 型) と正孔の Wannier 関数 (p 型)。(1,-1) 方向。

このように、電子及び、正孔の Wannier 関数の非等方性から、励起子間相互作用に種々の異方性が生じる。ここで示したのは、ほんの一例に過ぎないが、遍歴性が強く、Wannier 関数が数サイトに広がっていれば、実際には更に種々の場合が実現されていると言えよう。そして、これ以降、上で述べた前提に立って、励起子間相互作用の異方性と励起子の自己増殖効率について議論を進める。まず、次章では、具体的なモデルについて述べる。

#### 4 Model

この章では、本研究の対象である PIPT の初期緩和過程を適切に記述するモデルについて述べる。光励起によって生成された直後の励起子は、格子緩和の過程で、頻繁に非断熱遷移を繰り返しながら増殖するので、格子振動も含めた全系を非断熱的・量子論的に扱う事が

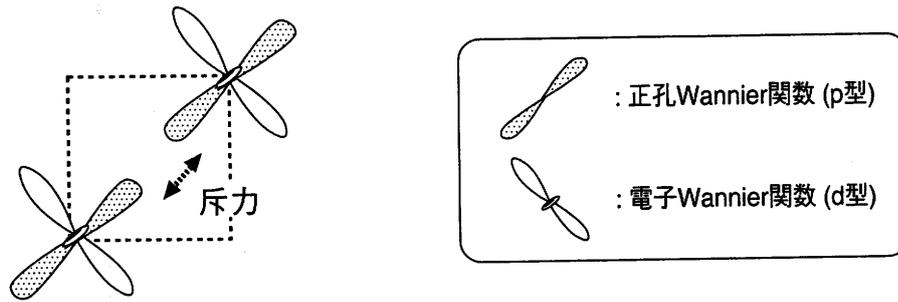


図 4: 遍歴性の強い場合。電子の Wannier 関数 (d 型) と正孔の Wannier 関数 (p 型)。(1,1) 方向。

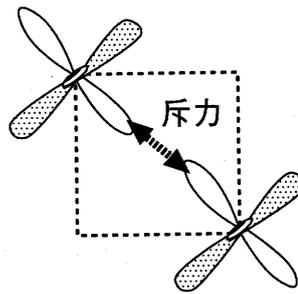


図 5: 遍歴性の強い場合。電子の Wannier 関数 (d 型) と正孔の Wannier 関数 (p 型)。(1,-1) 方向。

このように、電子及び、正孔の Wannier 関数の非等方性から、励起子間相互作用に種々の異方性が生じる。ここで示したのは、ほんの一例に過ぎないが、遍歴性が強く、Wannier 関数が数サイトに広がっていれば、実際には更に種々の場合が実現されていると言えよう。そして、これ以降、上で述べた前提に立って、励起子間相互作用の異方性と励起子の自己増殖効率について議論を進める。まず、次章では、具体的なモデルについて述べる。

#### 4 Model

この章では、本研究の対象である PIPT の初期緩和過程を適切に記述するモデルについて述べる。光励起によって生成された直後の励起子は、格子緩和の過程で、頻繁に非断熱遷移を繰り返しながら増殖するので、格子振動も含めた全系を非断熱的・量子論的に扱う事が

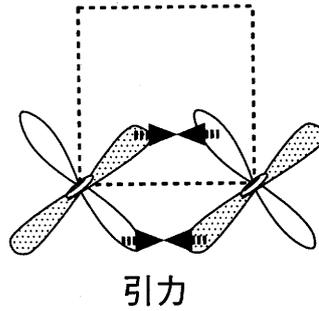


図 6: 遍歴性の強い場合。電子の Wannier 関数 (d 型) と正孔の Wannier 関数 (p 型)。(1,0) 方向。

不可欠である。具体的には、励起子と局在した Einstein フォノンが強く相互作用する、二次元多励起子-Einstein フォノン強結合系を考える (4.1 節)。そして、緩和過程で起きる輻射・無輻射遷移を考慮するために、音響フォノンとフォトン場を熱浴として考慮し、二次元面間の相互作用についても現象論的に取り入れる (4.2 節)。すると、全系の Hamiltonian は、( $\hbar = 1$ )

$$H = H_s + H_r + H_{sr} + H_{layer} \quad (9)$$

となる。但し、 $H_s$  は注目する系、 $H_r$  は熱浴、 $H_{sr}$  は系と熱浴の相互作用、 $H_{layer}$  は二次元面間の相互作用を表す。そこで、式 (9) の各項について以下に詳細を述べる。

#### 4.1 多励起子-Einstein フォノン強結合系

まず、励起子の増殖に関する微視的機構について、本研究の主旨を明記する。光で生成された 1 個の励起子が、2 個、3 個と増えて行く為の機構には、種々のものが考えられる。前述のように、光励起は周囲の格子構造を変化させるので、これを介して、間接的に電子分極が生まれ、結果として増殖すると考えることもある場合は可能である。しかし、このような構造変化を介した増殖は、格子振動の速さに制限されてしまい、時間的にも遅く、常に効率が低いとは思われない。それに対し、光で励起された電子又は正孔が、直接 Coulomb 力を介して周囲の電子系を更に分極させ、新しい励起子を作る効果が最も標準的で、且つ、遅延

効果もなく、効率が良く考える。そこで、本研究では、この Coulomb 力による非線形分極を主な機構と考える。そこで、励起子間相互作用に非線形機構を考慮すると、 $H_s$  は、

$$\begin{aligned}
H_s = & E \sum_l B_l^\dagger B_l + \sum_{l,l'(\neq l)} T(|l-l'|) B_l^\dagger B_{l'} \\
& + \omega \sum_l b_l^\dagger b_l - \sqrt{\omega S} \sum_l B_l^\dagger B_l (b_l^\dagger + b_l) \\
& + \sum_{l,l'(\neq l)} G(|l-l'|) B_l^\dagger B_l (B_{l'}^\dagger + B_{l'}) + \sum_{l,l'(>l)} V(|l-l'|) B_l^\dagger B_l B_{l'}^\dagger B_{l'}, \quad (10)
\end{aligned}$$

となる。 $B_l^\dagger(B_l), b_l^\dagger(b_l)$  は、それぞれサイト  $l$  での励起子と Einstein フォノンの生成 (消滅) を表す擬ボゾン型の場の演算子、 $E$  は励起子の生成エネルギー、 $S$  は励起子と Einstein フォノンの相互作用定数、 $\omega$  は Einstein フォノンのエネルギー、 $T(|l-l'|)$  は励起子の  $l \leftrightarrow l'$  サイト間跳び移りエネルギー、 $G(|l-l'|), V(|l-l'|)$  は  $l, l'$  サイト間の 3 次及び、4 次の非調和型励起子間相互作用を表す。第 4 項の励起子-フォノン相互作用は同一サイト内でのみ働くとしているが、これは、フォノンが Frölich 型長距離モードであるとしても、離れたサイトから見れば、励起子を構成する電子と正孔の電荷が中性に見えることによる。第 5 項は励起子の増殖を誘起する非線型効果、第 6 項は励起子間相互作用 ( $V < 0$  の場合は引力) を表す。第 5 項の非線型性は、前述の Coulomb 力による電子的分極に対応しており、既に存在する励起子が増殖し、新たな励起子を生成する効果を表す。 $T$  も含め、これらの励起子間相互作用は、励起子を構成する電子 (正孔) 間の長距離 Coulomb 相互作用から導出される。第 2 章に示した通り、Coulomb 力は、元々、電子・正孔の場の演算子の 4 次であり、はじめから高度に非調和型で、非線形である。従って、上記の非調和性・非線形性が励起子系に生じる事は、極めて自然な事である。なお、予め同一サイトに 2 個以上の励起子が存在しないこととする。また、簡単のために、励起子を構成する電子・正孔のスピン自由度は無視する。

ここで導入した多励起子-フォノン系は、初期過程において、輻射・無輻射遷移を経て緩和する。そこで、音響フォノンとフォトン場を熱浴として考慮すると、 $H_r$  は、

$$H_r = \sum_{l,j} \omega'_j R_{lj}^\dagger R'_{lj} + \sum_{l,j} \omega''_j R''_{lj}^\dagger R''_{lj} + \sum_k \omega_k P_k^\dagger P_k, \quad (11)$$

となる。 $R_{lj}^\dagger (R'_{lj}), R''_{lj}^\dagger (R''_{lj}), P_k^\dagger (P_k)$  はそれぞれ、エネルギー  $\omega'_j$  を持ち、サイト  $l$  で Einstein フォノンと相互作用する even モード、エネルギー  $\omega''_j$  を持ち、励起子と相互作用する odd モード及び、波数  $k$ 、エネルギー  $\omega_k$  をもつフォトンの生成 (消滅) 演算子を表す。音響フォノンを even モードと odd モードに分けるのは、励起子数の増減を伴う散逸機構は光学活性型の odd モードによると考えるからであり、単にエネルギーのみを散逸する機構とはパリティが異なるからである。系と熱浴との相互作用  $H_{sr}$  は、

$$\begin{aligned} H_{sr} &= W' \sum_l \sum_j (b_l^\dagger R'_{lj} + R'_{lj}^\dagger b_l) \\ &+ W'' \sum_l \sum_j (B_l^\dagger + B_l)(R''_{lj}^\dagger + R''_{lj}) \\ &+ \frac{M}{\sqrt{v}} \sum_l \sum_k \sqrt{\omega_k} (B_l^\dagger + B_l)(P_k^\dagger e^{-ik \cdot l} + P_k e^{ik \cdot l}), \end{aligned} \quad (12)$$

である。 $W', W''$  はそれぞれ Einstein フォノンと even モード、励起子と odd モード、 $M$  は励起子と輻射場との相互作用定数を表す。但し、 $W' (= W'') = 0.2\omega$ 、 $M$  は Franck-Condon 状態からの励起子の輻射減衰による寿命が  $10^{-9}$  秒程度となるように決める。最後の項に含まれる  $v$  は輻射場の規格化体積を表す。これまで、1つの2次元面上でのモデルについて述べてきたが、現実には、ある一つの面内に多数の励起子が生成されると、この面とその周囲の異なる面との不整合によるエネルギーの増加も無視することは出来なくなる。[28, 29] そこで、次節では、2次元面間の相互作用を考慮する。

## 4.2 2次元面間の相互作用

ここでは、2次元面間に働く相互作用  $H_{layer}$  について述べる。この相互作用は、励起ドメインの安定性に寄与するものであると考えられており、ここではその効果を現象論的に考慮

する。[25,28,29] そこで、2次元面間の相互作用の寄与を以下のように仮定する。

- (a) 2次元面間の相互作用は非常に弱く、十分大きなドメインが形成された場合にのみ顕在化する。
- (b) 生成される励起子の数に比例してポテンシャルが上昇する。
- (c) 励起子が面内の1箇所集中するほど、僅かではあるが、余計にポテンシャルが上昇する。

これらを考慮すると、 $H_{layer}$  は、

$$H_{layer} = \sum_{\lambda} |\lambda\rangle h_{\lambda} \langle \lambda| \quad (13)$$

となる。但し、 $|\lambda\rangle$  は  $H_s$  の固有状態を表し、係数  $h_{\lambda}$  は、

$$h_{\lambda} = \langle \lambda | \left[ \sum_l \beta_1 n_l + \sum_{l,l'(>l)} \beta_2 \frac{n_l n_{l'}}{|l-l'|^2} \right] | \lambda \rangle, \quad n_l \equiv B_l^\dagger B_l \quad (14)$$

である。ここで、 $\sum_{l,l'(>l)}$  は、 $|l-l'| < \beta_3$  の条件下での和を表す。 $\beta_1, \beta_2 (> 0), \beta_3$  は、励起子の増殖の上限が約100個に抑えられるように決める。

これまで述べてきたモデルには、多くのパラメータが含まれている。そこで、次節では、このパラメータを決める PIPT の条件について述べる。

### 4.3 PIPT の条件

本研究の主旨は、第4章で導入したモデルに含まれるパラメータの全領域を包括的に記述することではない。PIPT が起きる確率の高いと思われる典型的状況を種々探索し、そこで起こる現象を理論的に記述することである。従って、これらの各パラメータ値と励起子間相互作用は、PIPT が起きると推測される条件を満たすような値を選ぶ。ここで、図7にPIPT の概念図を示す。PIPT は非平衡相転移であり、図7のように、(1) 光照射によって励起さ

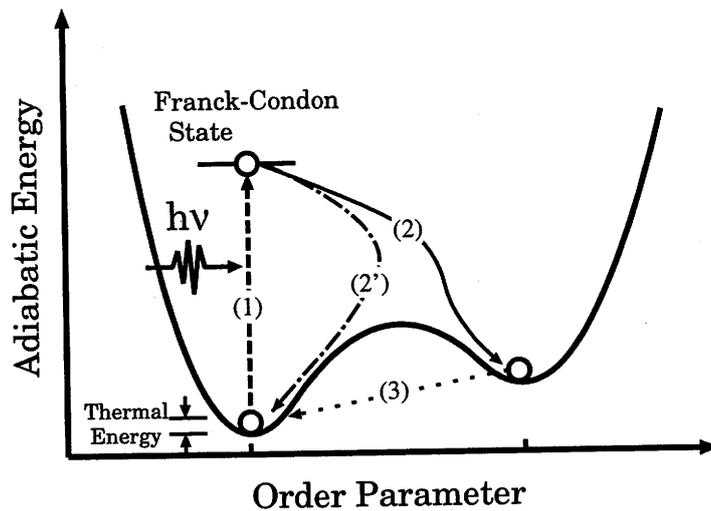


図 7: PIPT の概念図。

れた電子状態は、(2) 格子緩和過程を経て準安定状態へと到達するが、(3) 極めて十分に長い時間が経過した後、最終的には基底状態へと戻ってしまう。但し、エネルギー的には確率が高いと予想されても実際には(2')のように、準安定基底状態へと到達せずに真の基底状態へと戻ってしまう場合もある。

従って、PIPTが起こる為には、以下の条件が必要である。

- (a) 多重安定性である事。真の基底状態とは別に、断熱障壁に隔てられた準安定状態が存在し、そのエネルギーは基底状態よりも当然高い。更に、障壁の高さは、熱エネルギーに対して十分に大きい、可視光のエネルギーに比べると十分に低い。
- (b) 光誘起相転移と呼ぶに値する為には、この準安定状態が十分に長い時間、安定に残存しなくてはならない。光励起後の緩和過程で、全系は無数の非断熱遷移を経て、断熱ポテンシャル面の最低面へと到達する。従って、基底状態とは別の極小点が断熱ポテンシャルの底面に存在する必要がある。
- (c) 励起子が増殖する非線形機構が存在しなくてはならない。

(d) 励起子の自己増殖に必要な励起光の1光子エネルギーは、1励起子を生成するよりも十分に大きなエネルギーが必要である。1励起子が単独で増殖をするのではなく、相関のある複数の励起子が協力的に作用することによって、はじめて増殖が可能となる。

実際には、前述のモデルと具体的なパラメータを用いて断熱ポテンシャルを計算し、これらの条件を満たすように決める。条件(c)については、式(10)の第5項で既に考慮されており、条件(d)については、1励起パルス当たり2個の励起子が生成されると仮定して計算を行う。但し、緩和経路は確率的に決定されることから、前述の如くエネルギー的にはPIPTが起きる条件を満たしたとしても、十分に励起子の増殖が起こるとは限らない。従って、本研究のような非断熱的量子力学に基づく理論計算が要求されるのである。そこで、次章では注目する系の時間発展を計算する為に Master 方程式を導出する。

## 5 逐次発展方程式の導出

### 5.1 Master 方程式

この章では、第4章で述べた Hamiltonian を用いて、系の時間発展方程式を導出する。ここで考えている光励起後の初期緩和過程では、系のエネルギーは音響フォノンとフォトン場を通して、熱浴へと一方的に散逸すると考えて Markov 近似を適用し、系の時間発展を記述する Master 方程式を導出する。更に、輻射・無輻射遷移によって頻繁に非断熱遷移を繰り返しながら、断熱ポテンシャルの底面に至るまでの過程を議論する為、密度演算子法を用いて、量子論の枠内で計算を行なう。[31] まず、Master 方程式を導出する。初期条件を  $\rho(0)$  として、時刻  $\tau$  における全系の密度演算子  $\rho_{tot}(\tau)$  は、

$$\rho_{tot}(\tau) = e^{-iH\tau} \rho_{tot}(0) e^{iH\tau}, \quad (15)$$

である。ここで、 $\rho_{tot}(\tau)$  と  $H_{sr}$  を相互作用表示  $\hat{\rho}_{tot}(\tau)$ ,  $\hat{H}_{sr}(\tau)$  に書き換えると、

$$\hat{\rho}_{tot}(\tau) \equiv e^{i(H_s+H_r)\tau} \rho_{tot}(\tau) e^{-i(H_s+H_r)\tau}, \quad (16)$$

$$\hat{H}_{sr}(\tau) \equiv e^{i(H_s+H_r)\tau} H_{sr} e^{-i(H_s+H_r)\tau}, \quad (17)$$

(d) 励起子の自己増殖に必要な励起光の1光子エネルギーは、1励起子を生成するよりも十分に大きなエネルギーが必要である。1励起子が単独で増殖をするのではなく、相関のある複数の励起子が協力的に作用することによって、はじめて増殖が可能となる。

実際には、前述のモデルと具体的なパラメータを用いて断熱ポテンシャルを計算し、これらの条件を満たすように決める。条件(c)については、式(10)の第5項で既に考慮されており、条件(d)については、1励起パルス当たり2個の励起子が生成されると仮定して計算を行う。但し、緩和経路は確率的に決定されることから、前述の如くエネルギー的にはPIPTが起きる条件を満たしたとしても、十分に励起子の増殖が起こるとは限らない。従って、本研究のような非断熱的量子動力学に基づく理論計算が要求されるのである。そこで、次章では注目する系の時間発展を計算する為にMaster方程式を導出する。

## 5 逐次発展方程式の導出

### 5.1 Master 方程式

この章では、第4章で述べたHamiltonianを用いて、系の時間発展方程式を導出する。ここで考えている光励起後の初期緩和過程では、系のエネルギーは音響フォノンとフォトン場を通して、熱浴へと一方的に散逸すると考えてMarkov近似を適用し、系の時間発展を記述するMaster方程式を導出する。更に、輻射・無輻射遷移によって頻繁に非断熱遷移を繰り返しながら、断熱ポテンシャルの底面に至るまでの過程を議論する為、密度演算子法を用いて、量子論の枠内で計算を行なう。[31] まず、Master方程式を導出する。初期条件を  $\rho(0)$  として、時刻  $\tau$  における全系の密度演算子  $\rho_{tot}(\tau)$  は、

$$\rho_{tot}(\tau) = e^{-iH\tau} \rho_{tot}(0) e^{iH\tau}, \quad (15)$$

である。ここで、 $\rho_{tot}(\tau)$  と  $H_{sr}$  を相互作用表示  $\hat{\rho}_{tot}(\tau)$ ,  $\hat{H}_{sr}(\tau)$  に書き換えると、

$$\hat{\rho}_{tot}(\tau) \equiv e^{i(H_s+H_r)\tau} \rho_{tot}(\tau) e^{-i(H_s+H_r)\tau}, \quad (16)$$

$$\hat{H}_{sr}(\tau) \equiv e^{i(H_s+H_r)\tau} H_{sr} e^{-i(H_s+H_r)\tau}, \quad (17)$$

となり、これらより、

$$\frac{\partial \hat{\rho}_{tot}(\tau)}{\partial \tau} = -i[\hat{H}_{sr}(\tau), \hat{\rho}_{tot}(0)] - \int_0^\tau dt [\hat{H}_{sr}(\tau), [\hat{H}_{sr}(t), \hat{\rho}_{tot}(t)]] \quad (18)$$

を得る。熱浴が常に熱平衡状態にあると近似すると、全密度演算子  $\hat{\rho}_{tot}(\tau)$  は以下のようになる。

$$\hat{\rho}_{tot}(\tau) \rightarrow \rho_s(\tau) \rho_r, \quad (19)$$

$$\rho_r \rightarrow \frac{e^{-\beta H_r}}{\text{Tr}_r[e^{-\beta H_r}]}, \quad (20)$$

$$\hat{\rho}_s(\tau) \equiv \text{Tr}_r[\hat{\rho}_{tot}(\tau)]. \quad (21)$$

ここで、 $\text{Tr}_r[\dots]$  は熱浴の演算子に対してのみトレースをとることを意味する。熱浴について、式(18)の両辺のトレースをとると、 $\hat{\rho}_s(\tau)$  のみの方程式

$$\frac{\partial \hat{\rho}_s(\tau)}{\partial \tau} = -\text{Tr}_r \left\{ \int_0^\tau dt \left[ \hat{H}_{sr}(\tau), \left[ \hat{H}_{sr}(t), \hat{\rho}_s(t) \frac{e^{-\beta H_r}}{\text{Tr}_r[e^{-\beta H_r}]} \right] \right] \right\} \quad (22)$$

を得る。ここで、 $\beta \equiv 1/k_B T$ 、 $k_B$  は Boltzmann 因子、 $T$  は絶対温度を表す。次に、式(22)に式(12)を代入する。ここで、絶対温度を  $T \rightarrow 0$ 、積分の上限を  $\tau \rightarrow \infty$  と近似し、Markov 近似を適用すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}_s(\tau)}{\partial \tau} &= \int_0^\infty dt \sum_l \sum_j W'^2 \left\{ [\hat{b}_l(t) \hat{\rho}_s(\tau) \hat{b}_l^\dagger(\tau) - \hat{b}_l^\dagger(\tau) \hat{b}_l(t) \hat{\rho}_s(\tau)] e^{-i\omega'_j(t-\tau)} \right. \\ &\quad \left. + [\hat{b}_l(\tau) \hat{\rho}_s(\tau) \hat{b}_l^\dagger(t) - \hat{\rho}_s(\tau) \hat{b}_l^\dagger(t) \hat{b}_l(\tau)] e^{i\omega'_j(t-\tau)} \right\} \\ &+ \int_0^\infty dt \sum_l \sum_j W''^2 \left\{ [(\hat{B}_l^\dagger(t) + \hat{B}_l(t)) \hat{\rho}_s(\tau) (\hat{B}_l^\dagger(\tau) + \hat{B}_l(\tau))] \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -(\hat{B}_l^\dagger(\tau) + \hat{B}_l(\tau))(\hat{B}_l^\dagger(t) + \hat{B}_l(t))\hat{\rho}_s(\tau)]e^{-i\omega''_j(t-\tau)} \\
& +[(\hat{B}_l^\dagger(\tau) + \hat{B}_l(\tau))\hat{\rho}_s(\tau)(\hat{B}_l^\dagger(t) + \hat{B}_l(t)) \\
& -\hat{\rho}_s(\tau)(\hat{B}_l^\dagger(t) + \hat{B}_l(t))(\hat{B}_l^\dagger(\tau) + \hat{B}_l(\tau))]e^{i\omega''_j(t-\tau)}\} \\
+ \int_0^\infty dt \sum_{l,l'} \sum_k \left(\frac{\omega_k M^2}{V}\right) \{ & [(\hat{B}_{l'}^\dagger(t) + \hat{B}_{l'}(t))\hat{\rho}_s(\tau)(\hat{B}_l^\dagger(\tau) + \hat{B}_l(\tau)) \\
& -(\hat{B}_l^\dagger(\tau) + \hat{B}_l(\tau))(\hat{B}_{l'}^\dagger(t) + \hat{B}_{l'}(t))\hat{\rho}_s(\tau)]e^{-i\omega_k(t-\tau)-ik\cdot(l'-l)} \\
& +[(\hat{B}_l^\dagger(\tau) + \hat{B}_l(\tau))\hat{\rho}_s(\tau)(\hat{B}_{l'}^\dagger(t) + \hat{B}_{l'}(t)) \\
& -\hat{\rho}_s(\tau)(\hat{B}_{l'}^\dagger(t) + \hat{B}_{l'}(t))(\hat{B}_l^\dagger(\tau) + \hat{B}_l(\tau))]e^{i\omega_k(t-\tau)+ik\cdot(l'-l)}\} \quad (23)
\end{aligned}$$

を得る。また、式 (23) 中の演算子は  $\hat{O}(t) = e^{iH_s t} \hat{O} e^{-iH_s t}$  となる。ここで、 $H_s$  の固有値を  $E_\alpha, E_\beta, \dots$  とする。そして、それらの固有状態を  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots$  とし、密度演算子  $\hat{\rho}_s$  や、その他の演算子  $O$  をこの基底上の行列として、

$$\rho_{\beta\alpha}(\tau) \equiv \langle \beta | \hat{\rho}_s(\tau) | \alpha \rangle \quad (24)$$

$$O_{\beta\alpha}(\tau) \equiv \langle \beta | O(\tau) | \alpha \rangle \quad (25)$$

と表現する。但し、これ以降は  $s$  を省略する。式 (23) の対角要素だけを考慮すると

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho_{\alpha\alpha}(\tau)}{\partial \tau} = & - \sum_{l,l'} \sum_{\beta} V' \left\{ \theta(\Omega_{\alpha\beta} - \omega'_{\min}) \theta(\omega'_{\max} - \Omega_{\alpha\beta}) (b_l^\dagger)_{\alpha\beta} (b_l)_{\beta\alpha} \rho_{\alpha\alpha}(\tau) \right. \\
& \left. - \theta(\Omega_{\beta\alpha} - \omega'_{\min}) \theta(\omega'_{\max} - \Omega_{\beta\alpha}) (b_l)_{\alpha\beta} (b_l^\dagger)_{\beta\alpha} \rho_{\beta\beta}(\tau) \right\} \\
& - \sum_{l,l'} \sum_{\beta} V'' \left\{ \theta(\Omega_{\alpha\beta} - \omega''_{\min}) \theta(\omega''_{\max} - \Omega_{\alpha\beta}) |(B_l^\dagger + B_l)_{\alpha\beta}|^2 \rho_{\alpha\alpha}(\tau) \right. \\
& \left. - \theta(\Omega_{\beta\alpha} - \omega''_{\min}) \theta(\omega''_{\max} - \Omega_{\beta\alpha}) |(B_l^\dagger + B_l)_{\alpha\beta}|^2 \rho_{\beta\beta}(\tau) \right\} \\
& - \sum_{l,l'} \sum_{\beta} V_p |\Omega_{\alpha\beta}|^3 \left\{ \theta(\Omega_{\alpha\beta}) (B_l^\dagger + B_l)_{\alpha\beta} (B_{l'}^\dagger + B_{l'})_{\beta\alpha} \rho_{\alpha\alpha}(\tau) \right. \\
& \left. - \theta(\Omega_{\beta\alpha}) (B_{l'}^\dagger + B_{l'})_{\alpha\beta} (B_l^\dagger + B_l)_{\beta\alpha} \rho_{\beta\beta}(\tau) \right\} \quad (26)
\end{aligned}$$

を得る。ここで、 $\omega'_{\min}, \omega'_{\max}$  ( $\omega''_{\min}, \omega''_{\max}$ ) は、それぞれ  $\omega'_j$  ( $\omega''_j$ ) の最小値と最大値を表す。また、 $\theta(\dots)$  はステップ関数:

$$\theta(x) \equiv \begin{cases} 1 & (x \geq 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}, \quad (27)$$

$\Omega_{\beta\alpha}, V', V'', V_p$  は、それぞれ

$$\Omega_{\beta\alpha} \equiv E_{\beta} - E_{\alpha}, \quad (28)$$

$$V' \equiv \frac{2\pi W'^2 N}{\omega'_{\max} - \omega'_{\min}}, \quad (29)$$

$$V'' \equiv \frac{2\pi W''^2 N}{\omega''_{\max} - \omega''_{\min}}, \quad (30)$$

$$V_p \equiv \frac{M^2}{\pi c^3} \quad (31)$$

で定義される。このとき、非対角要素は、

$$\frac{\partial \rho_{\alpha\beta}(\tau)}{\partial \tau} = -C_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}(\tau) \quad (\text{但し}, \alpha \neq \beta) \quad (32)$$

の形で与えられ、

$$\rho_{\alpha\beta}(\tau) = \rho_{\alpha\beta}(0) e^{-\text{Re}[C_{\alpha\beta}]\tau} e^{-i \text{Im}[C_{\alpha\beta}]\tau} \quad (33)$$

を得る。但し、 $\text{Re}[\dots]$ ,  $\text{Im}[\dots]$  は実部と虚部を表す。また、式(32)の  $\text{Re}[C_{\alpha\beta}]$  は式(34)に示すような形で与えられ、正值をとることから、非対角要素により振動的振る舞いが生じる場合もあるが、通常は速やかに消失する。

$$\text{Re}[C_{\alpha\beta}] = \sum_l \sum_{\gamma} \sum_{\lambda=\alpha, \beta} \frac{V'}{2} \left\{ \theta(\Omega_{\gamma\lambda} - \omega'_{\min}) \theta(\omega'_{\max} - \Omega_{\gamma\lambda}) |(b_l)_{\gamma\lambda}|^2 \right\}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_l \sum_\gamma \sum_{\lambda=\alpha,\beta} \frac{V''}{2} \left\{ \theta(\Omega_{\gamma\lambda} - \omega''_{\min}) \theta(\omega''_{\max} - \Omega_{\gamma\lambda}) |(B_l^\dagger + B_l)_{\lambda\gamma}|^2 \right\} \\
& + \sum_{l,l'} \sum_\gamma \sum_{\lambda=\alpha,\beta} \frac{V_p}{2} |\Omega_{\lambda\gamma}|^3 \left\{ \theta(\Omega_{\gamma\lambda}) (B_l^\dagger + B_l)_{\lambda\gamma} (B_{l'}^\dagger + B_{l'})_{\gamma\lambda} \right\}. \quad (34)
\end{aligned}$$

そして、任意の系の物理量  $O(\tau)$  の期待値は

$$\begin{aligned}
\langle O(\tau) \rangle & = \sum_\alpha \langle \alpha | O | \alpha \rangle \rho_{\alpha\alpha}(\tau) \\
& + \sum_{\alpha,\beta(\neq\alpha)} \langle \beta | O | \alpha \rangle \rho_{\alpha\beta}(0) e^{-\text{Re}[C_{\alpha\beta}]\tau} e^{-i(\text{Im}[C_{\alpha\beta}] + E_\alpha - E_\beta)\tau} \quad (35)
\end{aligned}$$

で与えられるが、前述のように第2項目に現れる非対角要素の寄与は、速やかに消失する。従って、 $\tau=0$  から非常に短い時間についてのみ非対角項を考慮すればよい。実際の計算では、 $\tau^{-1} \sim \omega/10$  まで考慮する。 $H_0$  を対角化して得られた固有値と固有ベクトルを用いて式(23)を数值的に解くことで、式(35)により系の時間発展を計算する。しかし、この計算には、数値計算上の困難があるため、直接計算することは出来ない。そこで、次節では、この状況について説明した後、逐次世代交代型の計算方法について述べる。

## 5.2 逐次世代交代近似

前節で導出した Master 方程式を数值的に解くためには、各サイトにおいて、フォノンと励起子の自由度を考慮しなくてはならない。フォノンの数は、各サイトで最低 1~10 個あり、又、励起子の総数も 1 個から 100 個程度まで増える。このような広範囲のサイトと状態とを同時に扱う為には、非常に大きな次元の状態ベクトルを計算しなくてはならない。しかし、現実的には、こうした巨大な次元をもつ状態ベクトルを用いて Master 方程式を解くことは不可能である。この為、本研究では、以下で紹介する逐次世代交代型の計算法によって、近似的に広範囲の計算を実行可能にする。

この近似法の具体的な説明に入る前に、ここで、逐次過程の一般的概念について簡単に述べる。相転移とは、一つの巨視的秩序をもった状態 ( $\equiv |A\rangle$ ) から、別の巨視的秩序をもつ状態 ( $\equiv |B\rangle$ ) へと変化する現象である。しかし、この2つの状態は、巨視的に直交し

ており、如何なる微視的相互作用も両状態を直接には結びつけることが出来ない。この直交性は、原子の  $|1s\rangle$  軌道と  $|2p\rangle$  軌道が対称性から  $\langle 1s|2p\rangle = 0$  のように微視的に直交しているのではない。2つの巨視的状态を構成している  $N (= 10^{23})$  個の電子各々の個々の状態が、相転移によって、 $|a\rangle$  から  $|b\rangle$  へと変化し、この変化は僅かなものであると考えよう、 $|\langle a|b\rangle| \lesssim 1$ 。僅かではあっても、 $N$  個同時に起きる確率は、

$$\prod_{i=1}^N \langle a_i|b_i\rangle \rightarrow 0$$

で零になる。この事は、巨視的直交性と呼ばれており、相転移の基本的概念である。そこで、この2つの巨視的に異なる状態を結び付ける為、逐次変化の概念が登場する。現実の相転移は、このように一挙に変化するのではなく、十分な時間をかけて連鎖的に微視的な局所変化を繰り返し、最終的に巨視的相転移を達成するのである。今、我々が考えようとしている光誘起相転移にもこの原理があてはまるが、実際の2次元系の場合には、この逐次変化は大別して2種類考えられる。(1) 第一は、電子の遍歴性が強い場合で、図8(1)のように、ある巨視的状态が、それよりも一回り大きい巨視的状态へ増殖するには、境界が、元の境界を単純に拡大する形で1個ずつ微視的に大きくなることである。(2) しかし、局在性の強い場合、このような事は起こらない。境界に沿って、境界のどこか1箇所から始まり、境界の近傍で1個1個増殖していくと考えられる。本研究では、このような逐次世代交替近似を以後の計算の基本原理として採用する。

次に、具体的な近似法の説明に入る。この近似のオリジナルのアイデアは、溝内らによっ

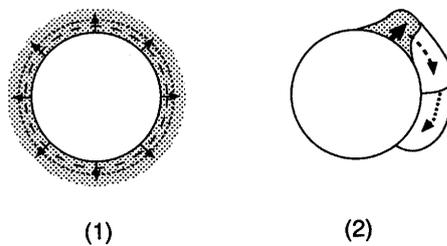


図 8: (1) 遍歴性が強い場合。(2) 局在性が強い場合。

て考案され、既に公表されている。[17,18] 彼らは、1次元系における励起子の増殖過程に適用したが、我々は、これを2次元系へ適用するために必要な拡張を行う。従って、この近似法については、2次元系への拡張が本研究の主要な部分である。そこで、はじめに溝内らの形式に則って、基本的な流れと計算規則を説明し、その後、2次元系への拡張について述べる。基本的なアイデアは、次のようになる。

- (a) 図 8(2) で示したように、最も増殖が激しく起こっている先端領域のみに注目し、その外部にある励起子の影響を平均場として扱う。
- (b) この先端領域は4サイトとして、この中については Master 方程式を数値的に厳密に解く。
- (c) 総励起子数が1個増加した時点で、先端領域を次に最も激しく増殖する点へ移動する。
- (d) (a) ~ (c) を繰り返す。

但し、(c) の先端移動操作の前後ではエネルギーは保存する。ここで、(a) で述べた先端の外部にある励起子を平均する方法について説明する。その為に、外部にある励起子の状態について述べると、この励起子は、余剰振動エネルギーを持たず、サイトに局在しており、その振動エネルギーは最低状態にある。そこで、この励起子を Frozen 励起子と呼ぶことにする。Frozen 励起子の状態は、次節で、式 (38) によって明確に定義される。以下で見るように、Frozen 励起子は外場として、主体的にはなく、間接的に励起子の増殖を補助する役割を担う。次節では、Frozen 励起子を平均場として扱う方法について説明する。

### 5.3 Frozen 励起子を平均場として扱う方法

まず、系の基底関数を定義する。Master 方程式を導出する際に定義した  $H_s$  の固有状態を、以下に示す基底関数で表示する。実際の計算においては、これらの基底関数によって展開された  $H_s$  の行列を数値的に対角化することで、固有値と固有ベクトルを求める。各サイト  $l$  に  $n_l (= 0, 1)$  個の励起子と  $m_l (= 0, 1, 2, \dots)$  個のフォノンが存在する状態を表す基底関数は、

$$|\{n_i\}, \{m_i\}\rangle = \prod_i \left[ (B_i^\dagger U_i)^{n_i} \frac{(b_i^\dagger)^{m_i}}{\sqrt{m_i!}} \right] |0\rangle \quad (36)$$

ととる。[27] ここで、 $|0\rangle$  は励起子-フォノン系の真空、ユニタリー演算子  $U_i$  は、

$$(U_i)^{n_i} \equiv \exp[-n_i \sqrt{S/\omega} (b_i - b_i^\dagger)] \quad (37)$$

で定義され、励起子の存否 ( $n_i = 0, 1$ ) で、フォノンによる局在状態を与える場合とそうでない場合を表現する。この基底で固有状態を展開する場合は、各サイトで考慮しなくてはならないフォノンの数は、最大で

$$m_i \sim S/\omega$$

程度となる。これは、フォノンの束縛を受けていない「裸の」励起子と局在した励起子のエネルギー差が  $S$  であることによる。

ここで、式 (36) より、Frozen 励起子の基底関数を定義する。前述のように、Frozen 励起子は界面領域の外側に存在し、余剰振動エネルギーを持たず、そのサイトに局在した励起子の最低エネルギー状態にある。そこで、界面の外部に位置する各サイト  $l_f$  に  $n_{l_f} (= 0, 1)$  個の Frozen 励起子が位置する状態の基底関数は、

$$|\{n_{l_f}\}\rangle_f = \prod_{l_f} (B_{l_f}^\dagger U_{l_f})^{n_{l_f}} |0\rangle_f \quad (38)$$

となる。但し、 $|0\rangle_f$  は Frozen 励起子系の真空を表す。そこで、この基底関数を用いて系の Hamiltonian を平均すると、

$$\begin{aligned} H_s = & E \sum_l B_l^\dagger B_l + \sum_{l, l' (\neq l)} T(|l-l'|) B_l^\dagger B_{l'} \\ & + \omega \sum_l b_l^\dagger b_l - \sqrt{\omega S} \sum_l B_l^\dagger B_l (b_l^\dagger + b_l) \\ & + \sum_{l, l' (\neq l)} G(|l-l'|) B_l^\dagger B_l (B_{l'}^\dagger + B_{l'}) + \sum_{l, l' (> l)} V(|l-l'|) B_l^\dagger B_l B_{l'}^\dagger B_{l'} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{l_f} (E - S) n_{l_f} \\
& + \sum_{l, l_f} G(|l - l_f|) n_{l_f} (B_l^\dagger + B_l) \\
& + \sum_{l_f, l'_f (> l_f)} V(|l_f - l'_f|) n_{l_f} n_{l'_f} + \sum_{l, l_f} V(|l - l_f|) n_{l_f} B_l^\dagger B_l
\end{aligned} \tag{39}$$

となる。但し、 $l, l_f$  はそれぞれ、界面領域内のサイトと外部のサイトを表す。この式の第8項には、前述の非線型性が残っており、励起子は凍結してもなお、この項を通じて新たな励起子の増殖に寄与する。

これまで Frozen 励起子を平均場として扱う方法について述べてきたが、この方法の枠内では、Frozen 励起子は十分に長い時間の後にも減衰しない。実際、PIPTは一時的な現象であり、励起子が巨視的ドメインを形成したとしても、最終的には、励起子は消失しなくてはならない。従って、Frozen 励起子の減衰の効果を次節で考慮する。

#### 5.4 Frozen 励起子の Damping

ここでは、式 (39) に、Frozen 励起子の Damping の効果を現象論的な式で以下のように取り入れる。これにより、Master 方程式は、

$$\frac{\partial \rho_{\alpha\alpha}(\tau)}{\partial \tau} = [\text{式 (26) の右辺}] - \Gamma_\alpha \rho_{\alpha\alpha}(\tau) \tag{40}$$

となる。ここで付加した項が Damping を表し、フォノン状態に関する重なり積分の和に比例する。但し、減衰係数は、

$$\Gamma_\alpha \equiv \sum_q \gamma_q |\langle \alpha | q \rangle|^2 \tag{41}$$

となる。この式中の  $\gamma_q$  は、式 (12) の  $H_{sr}$  を考慮して、式 (36) の基底関数  $|q\rangle$  と各  $n_{l_f} = 0$  状態との重なり積分により決まる。なお、非対角要素は、それ自体が速やかに消失するので、減衰の影響は無視する。

これまで、5.2節の(a)で述べた、先端領域の外部にある Frozen 励起子の扱いについて説明してきた。そして、式(40)を導出したことで、5.2節の(b)で述べた先端領域での数値計算も可能になった。次節では、先端領域の移動操作とその規則について述べる。

## 5.5 1次元系への適用

具体的に、先端の移動操作を含めた計算規則について、1次元系の図を用いて説明する。まず、図9に示した概念図に登場する各状態を定義する。正方形の黒枠は先端領域を表し、この4サイトについて Master 方程式を数値的に計算する。先端領域には、二重丸で表した励起子を必ず含んでいる。この励起子は、光によって与えられた余剰振動エネルギーを持っており、これ以降、Mother 励起子と呼ぶ。Mother 励起子は、Frozen 励起子の影響と余剰振動エネルギーを利用して増殖する。この領域の外側にある黒丸で表した励起子が Frozen 励起子を表す。黒枠中にある単円で表した励起子は、Daughter 励起子と呼び、増殖によって新たに生成された励起子を表す。但し、実際には、計算領域中で励起子の密度は広がりを持つので、励起子の具体的な占有確率は、図中に例示したように非整数となる。従って、厳密に言えば、Daughter 励起子はこの図に描いたような完全に局在した状態ではない。

以上で図9の説明に必要な励起子の状態を定義したので、これから、世代交替の操作と先端移動の規則について述べる。図9のAに示した例では、最初、計算サイトに Mother 励起子を1個含み、外側には2個の Frozen 励起子が存在する。最初の光パルスで3つの励起子がほぼ同時に生成したとするが、この各々が同時に非線形増殖を起こす確率は小さいと考えられる。図8(2)で示したように、実際には、どれか1つのみが増殖の中心となり、他はその補助役にまわるという逐次増殖の原理のもとに、最初の第1歩を計算する。

この状態を始状態として、4サイトの先端領域について Master 方程式を数値的に解く。Daughter 励起子が生成された場合、つまり、計算サイト全体で励起子数が計算前に比べて1個増えた時点(B)で、各サイトにおける励起子の占有確率を求める。その結果から、最も大きな値(図中では0.9)を持つサイトを新たに Frozen 励起子とし、次に大きな値(0.7)を持つサイトを新しい Mother 励起子と決める。この操作(B→C)の前後で、全系のエネル

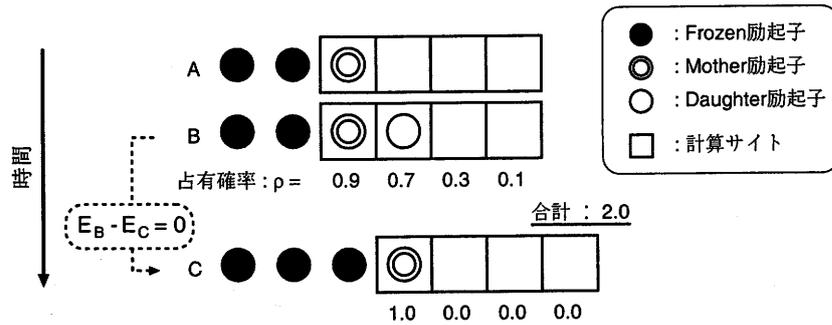


図 9: 1次元系における逐次世代交替の模式図。黒丸は Frozen 励起子、二重丸は Mother 励起子、単丸は Daughter 励起子を表す。黒棒は先端領域を表し、この領域について Master 方程式を数値的に解く。先端の 4 サイトに含まれる総励起子数が 2 個増加した時点で、各サイトの励起子占有確率を計算し、最大のサイトから、新たな Frozen 励起子、Mother 励起子と決める。世代交代の前後で、全系のエネルギーが保存するように、新しい Mother 励起子の振動エネルギーを決める。その後、この過程を繰り返す。

ギーが保存 ( $E_B = E_C$ ) されるように、新しい Mother 励起子の振動エネルギーを決める。但し、 $E_B, E_C$  は、それぞれ図 9 の B, C における全系のエネルギーを表す。その後、Mother 励起子を含むように先端領域を移動させて、新たに数値計算を行う。そして、系の振動エネルギーがなくなり増殖が止まるまで、この操作を繰り返す。以上を振り返って考えてみると、Daughter 励起子の成長は、先端領域全体での励起子数の増加をもたらし、成長した後は新たな Mother となるという事は世代交替であり、この繰り返しによる近似法をここでは逐次世代交替近似と呼ぶ。

この近似では、世代交代の直前には広がっていた励起子の占有確率と振動エネルギーが、世代交代の直後に新たな Mother 励起子へと集約され、先端以外の励起子は完全に凍結される。結局、この原理は光によって励起子に与えられた余剰振動エネルギーが最も有効に利用される場合に、如何なる確率で増殖出来るかという上限を明らかにするものである。更に、この逐次世代交代近似を適用するためには、励起子の局在条件 ( $|T| < S$ ) が必要である。また、空間的な励起子配置の対称性から、Mother 励起子が同時に 2 個増殖 (分岐) する場合もある。そこで我々の計算では、溝内等の方法を拡張し、世代交代を全励起子数が 1 個増加する毎ではなく、2 個増加する毎へと拡大する。同時に、計算領域も 4 サイトから 5 サイトへ

と拡大した。この条件では、世代交代の回数を減らすことが出来る上、等占有確率で分岐した場合にも両者を同時に考慮することが出来る。更に、最初の世代交代までに全系の余剰振動エネルギーの大部分を消費してしまうことから、エネルギーの引き継ぎの際に起きる数値誤差も小さくなる。

この節では、世代交代の規則について、1次元系を例にとって述べてきた。次節では、2次元系への拡張点について述べる。

## 5.6 2次元系への拡張

前節で述べた近似法を2次元系へ適用する場合、先端領域(2次元なので“界面領域”と呼ぶ)の選び方に任意性が生じる。そこで、世代交代直後の界面領域の決め方に新たな規則を導入する。図9の例で説明した条件からの変更も含めて、以下にその規則を列挙する。

- (a) 界面領域として選ぶ計算サイトの数は、5サイトとする。
- (b) 世代交代のタイミングは、総励起子数が2個増加した時点とする。
- (c) 占有確率が1番目と2番目に高いサイトを Frozen 励起子とし、3番目のサイトを新たな Mother 励起子と決める。
- (d) 界面領域のサイトは全て連結するように決める。
- (e) (d) の条件を満たす任意の組み合わせについて全て数値計算し、次の世代交代に達するまでの時間が最短なものを選択する。

但し、(d)が満足出来ない場合には、連結出来ないサイトを無視して少ないサイトで数値計算する。ここで、界面領域の選択規則について、図10と図11に挙げた具体例を基に説明する。但し、図中の表現は、図9と共通である。

まず、光により励起子が2個生成された状況を考える。前述のように、僅かな時間差で生成された2個の励起子は、一方が Mother 励起子で、他方が Frozen 励起子である。この時、Mother 励起子を含む界面領域の選び方として、図10(A)~(C)などが考えられる。いずれの

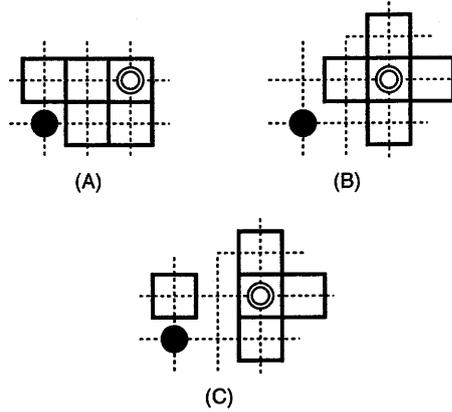


図 10: 2次元系での界面領域の選び方。黒丸は Frozen 励起子、二重丸は Mother 励起子、黒枠は界面領域を表す。

ケースも条件 (a) を満たす。しかし、図 10(C) のように領域が分断される場合は、条件 (d) を満たさないので、却下される。従って、(A)(B) のように、連結した全ての組み合わせについて、条件 (e) を満たすものを選択する。図 11 は、2次元系における世代交替の概念図である。この図は、図 9 に上述の条件 (a)~(d) の拡張を考慮したものである。これまで述べたように、図 10 に示した界面領域の選択規則と、図 11 に示した拡張された世代交替を組み合わせた 2次元系の逐次世代交替近似を適用する事によって、実際に数値計算を行う。次章では、実際に計算した結果を示す。

## 6 Results and Discussion

### 6.1 初期増殖過程と量子的トンネル過程

この節では、1パルスの光励起によって生成された 2 個の励起子の時間発展を示す。但し、前述したように、一方の励起子は余剰振動エネルギーを持つ Mother 励起子、もう一方は Frozen 励起子とする。これは僅かな時間差をもって 2 個の励起子が生成された状況に相当する。まず、図 12 に総励起子数の時間発展を示す。この図から、光によって生成された 2 個の励起子は、初期の非常に短い時間内に急激に増殖した後、一転して非常に緩慢な増殖が継続することが分かる。図 12 では、 $20\tau_0$  を過ぎた辺りでは完全に増殖が止まっているよう

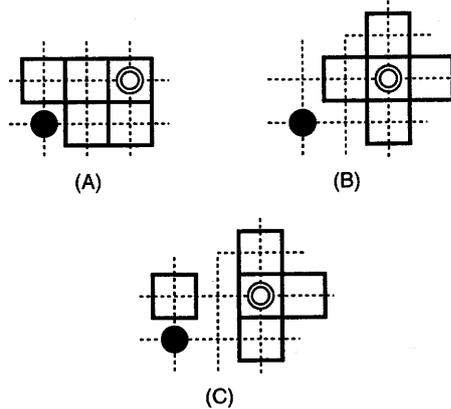


図 10: 2次元系での界面領域の選び方。黒丸は Frozen 励起子、二重丸は Mother 励起子、黒枠は界面領域を表す。

ケースも条件 (a) を満たす。しかし、図 10(C) のように領域が分断される場合は、条件 (d) を満たさないので、却下される。従って、(A)(B) のように、連結した全ての組み合わせについて、条件 (e) を満たすものを選択する。図 11 は、2次元系における世代交替の概念図である。この図は、図 9 に上述の条件 (a)~(d) の拡張を考慮したものである。これまで述べたように、図 10 に示した界面領域の選択規則と、図 11 に示した拡張された世代交替を組み合わせた 2次元系の逐次世代交替近似を適用する事によって、実際に数値計算を行う。次章では、実際に計算した結果を示す。

## 6 Results and Discussion

### 6.1 初期増殖過程と量子的トンネル過程

この節では、1パルスの光励起によって生成された 2 個の励起子の時間発展を示す。但し、前述したように、一方の励起子は余剰振動エネルギーを持つ Mother 励起子、もう一方は Frozen 励起子とする。これは僅かな時間差をもって 2 個の励起子が生成された状況に相当する。まず、図 12 に総励起子数の時間発展を示す。この図から、光によって生成された 2 個の励起子は、初期の非常に短い時間内に急激に増殖した後、一転して非常に緩慢な増殖が継続することが分かる。図 12 では、 $20\tau_0$  を過ぎた辺りでは完全に増殖が止まっているよう

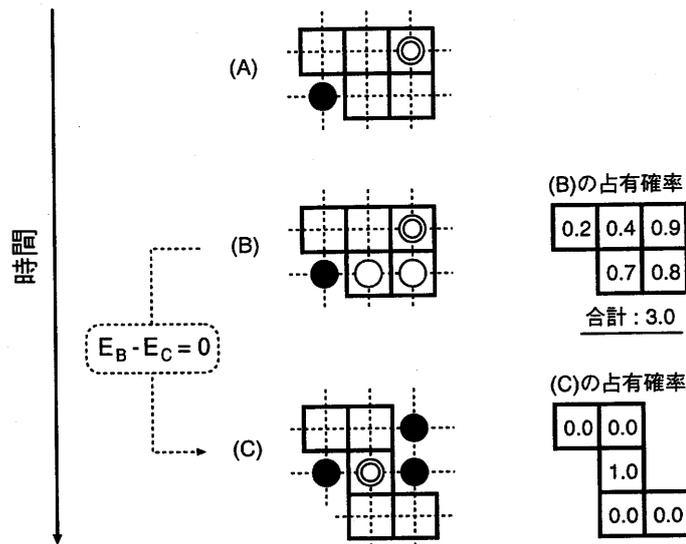


図 11: 2次元系の世代交替の概念図。

に見えるが、実際には非常に緩やかに総励起子数は増加している。そこで、図 13 に全エネルギーの時間発展を示し、図 12 と比較する。すると、初期の急激な増殖とともに系の全エネルギーが急激に減少しており、緩慢な増殖過程に移行すると系のエネルギーはほぼ一定となる。この結果から、初期の急激な増殖は、光によって励起子に与えられた余剰振動エネルギーを利用して起きる事を示していると考えられる。前にも述べたように、初期の急激な増殖は、その過程で起きる非常に頻繁に起きる非断熱遷移を通して進行する。(図 1) 一方、その後の緩慢な増殖は、断熱ポテンシャル障壁を量子的トンネル効果によって透過することにより進行するものと考えられる。そこで、ここでは前者を「初期増殖過程」、後者を「量子的トンネル過程」と呼ぶ事にする。これらの数値計算の中で、時間間隔の単位としては Einstein フォノンの振動周期  $\tau_0 \equiv 2\pi/\omega$ 、パラメータ値は表 1 及び、表 2 の Anisotropic case の値を用いた。また、2 個の励起子の初期配置は乱数によって決めているので、初期配置やパラメータなどの条件を変えて計算を行い、増殖が起きる場合には、いずれの計算に於ても同様の結果を得ることが出来た。

この節では、2 個の励起子を初期条件としてその増殖過程を調べた。その結果、光で生成

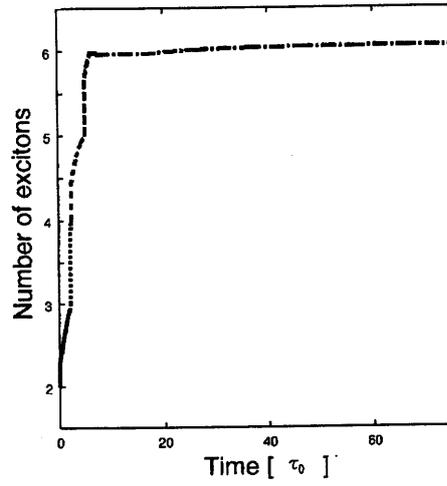


図 12: 総励起子数の時間発展。時刻  $t = 0$  に 2 個の励起子が同時に生成された場合の励起子増殖過程。線種の違いは異なる世代を表す。

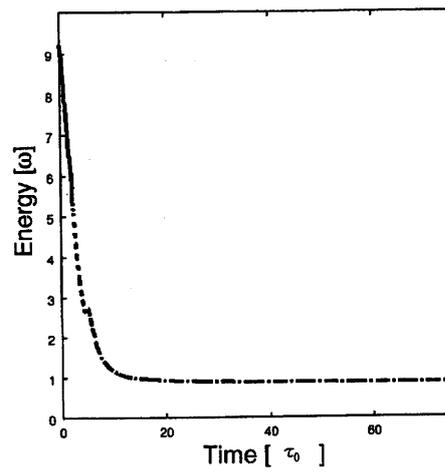


図 13: 全エネルギーの時間発展。時刻  $t = 0$  に 2 個の励起子が同時に生成された後のエネルギー変化。線種の違いは異なる世代を表す。

された励起子の初期の増殖は、2種類の過程を経て起きることが明らかになった。しかし、図12にも示したように、1パルスによって生成された2個の励起子を初期条件とした場合には、高々数個程度の励起子によって構成されるドメインしか形成されないことが分かった。そこで、複数のパルスによって励起する実際の状況を想定し、次節では空間パターンの形成過程を調べる。

## 6.2 励起子間相互作用の異方性と特徴的空間パターン

この節では、複数の光パルスによって励起される実際の状況を想定して計算し、形成される空間パターンについて解析する。特に励起子間相互作用の異方性と等方性が空間パターンにどのように反映されるかを明らかにする。[23,24]

はじめに、この計算に用いる条件とパラメータ値について述べる。パルスを入射する時間間隔は  $100\tau_0$  と決め、合計5パルスを入射する。この  $100\tau_0$  という時間間隔は、前節の図12に示した初期増殖過程が完了するのに十分長い時間である。そして、トンネル過程で1個励起子が増加するには十分に短い時間でもある。パルスを入射する位置は、 $15 \times 15$  サイトの2次元正方形格子の中心に位置する  $10 \times 10$  の範囲の中で乱数によって決める。この時、既に励起子が存在するサイトはパルス励起によって新たに励起子が生成されないと決める。なお、1パルスで生成される励起子数は前節同様に2個 (Mother 励起子と Frozen 励起子) とする。

次にパラメータ値について述べる。ここでは、励起子間相互作用の異方性と等方性の効果を形成される空間パターンから定性的に比較することが目的である。そこで、4.3節で述べた条件を満たすように表1と表2に挙げるパラメータ値を用いた。但し、表1に示した相互作用の有効範囲は、図14の通りである。

実際の計算結果として、図15と図16に空間パターンを示す。図中の黒丸と白丸はそれぞれ、時刻  $t = 600\tau_0$  までに生成される励起子と  $t = 10^6\tau_0$  までに追加された励起子を表す。但し、 $t = 0 \sim 600\tau_0$  は初期過程である。また、 $10^6\tau_0$  までには増殖が完了する。

図15に異方的パラメータを用いた場合に形成される空間パターンを示す。この図の黒丸

表 1: 励起子間相互作用の値

	Anisotropic case	Isotropic case
$(V_1, V_2)$	$(-1.45\omega, 0.63\omega)$	$(-0.9\omega, 0.0)$
$(T_1, T_2)$	$(-1.0\omega, 0.5\omega)$	$(-1.0\omega, 0.0)$
$(G_1, G_2, G_3)$	$(0.30\omega, -0.03\omega, 0.15\omega)$	$(0.30\omega, 0.0, 0.0)$

表 2: 両条件に共通のパラメータ

$\omega$	0.10 eV
E	7.80 $\omega$
S	6.45 $\omega$

によって表されるパターンから、初期増殖過程に形成される空間パターンの特徴は、相互作用の異方性を反映した樹枝状になることが示された。一方、黒丸と白丸の全体で表されるパターンは、初期に形成された樹枝状パターンの凹凸部を完全に埋めた塊状のパターンとなる。このことから、量子的トンネル過程の中で増殖する励起子は、初期に形成された多数の枝状構造を埋めるように増殖するという特徴が示された。

一方、図 16 に示す等方的な場合には、初期過程で十分に増殖せず、トンネル過程で点状の励起子の隙間を埋めるように増殖し、結果として塊状のパターンを形成した。

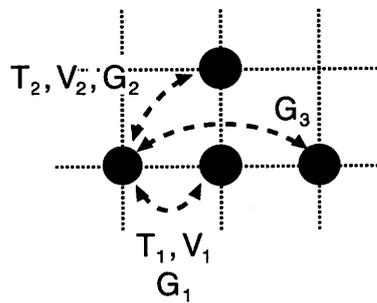


図 14: 励起子間相互作用  $T_j, V_j (j = 1, 2), G_k (k = 1, 2, 3)$  の定義。

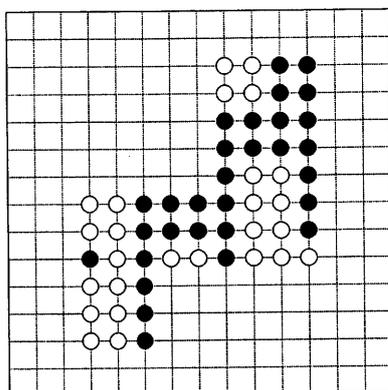


図 15: 励起子間相互作用が異方的な場合。黒丸は時刻  $600\tau_0$  までに生成される励起子を表し、白丸は  $10^6\tau_0$  までに追加される励起子を表す。黒丸で形成される空間パターンは、異方性を反映した樹枝状を成している。

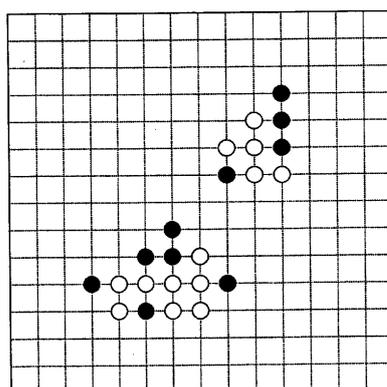


図 16: 励起子間相互作用が等方的な場合。黒丸は時刻  $600\tau_0$  までに増殖した励起子、白丸は  $10^6\tau_0$  までに追加される励起子を表す。結果として、ブロック状のパターンが形成される。

以上の結果から、励起子間相互作用の異方性、等方性はそれぞれ異なる空間パターンを形成し、特に異方的な場合には初期増殖過程において特徴的なパターンを示す事が明らかになった。また、量子的トンネル過程では、凹凸部を埋めるようにして励起子が増殖することも示した。更に、我々は励起子間相互作用  $T, G, V$  のどれが空間パターンの特徴に反映するのかを確認するために、 $T, G$  のみを変化させて同じ条件の元で計算を行った結果、図 15, 16 と同じ空間パターンが得られた。この事から、 $V$  の異方性が空間パターンに反映されることが確かめられた。しかし、この節で示した異方性と等方性との比較はあくまでも定性的なものであった。そこで、次節では、異方性の強さの異なる条件について、励起子の増殖効率とドメインの幾何学的変化の特徴について定量的な比較を行った結果を示す。

### 6.3 異方性の強さと励起子の増殖効率

前節では、異方的及び、等方的な場合について、空間パターンの定性的な比較を行った。そこで、異方性の強さについて定量的な比較を行う為に、その他の条件を同一にして計算を行う。まず、この節で比較する計算条件について述べる。比較するパラメータ値は表 3 に挙げた 3 つのケースについてである。また、各ケースに共通のパラメータ値を表 4 に挙げた。

表 3: 励起子間相互作用

	$V_1$	$V_2$
Case (1)	$-1.138\omega$	$0.514\omega$
Case (2)	$-1.148\omega$	$0.524\omega$
Case (3)	$-1.152\omega$	$0.528\omega$

まず、これらのパラメータ値が与える異方性の違いについて、ここで説明する。異方性を与えるパラメータ  $V$  の違いは、断熱ポテンシャル面に対して直接反映されるので、表 3 で与えたパラメータ値を用いて断熱ポテンシャル面を描くと、図 17、19 のようになる。図 17(a) は、ドメインが図 (b) のように一次元的に増殖した場合の断熱ポテンシャルを描いたものである。 $N_L$  はドメインを構成する励起子数を表し、表 3 で挙げた Case(1), Case(2), Case(3) はそれぞれ断熱ポテンシャル面の極小点を  $N_L = 2, 4, 6$  に持つように決められている。従って、

表 4: 共通パラメータ

$\omega$	E	S	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
0.1 eV	$7.0\omega$	$6.0\omega$	$0.058\omega$	$0.064\omega$	8
	$(T_1, T_2)$		$(G_1, G_2)$		
	$(-1.0\omega, 0.4\omega)$		$(0.1\omega, -0.04\omega)$		

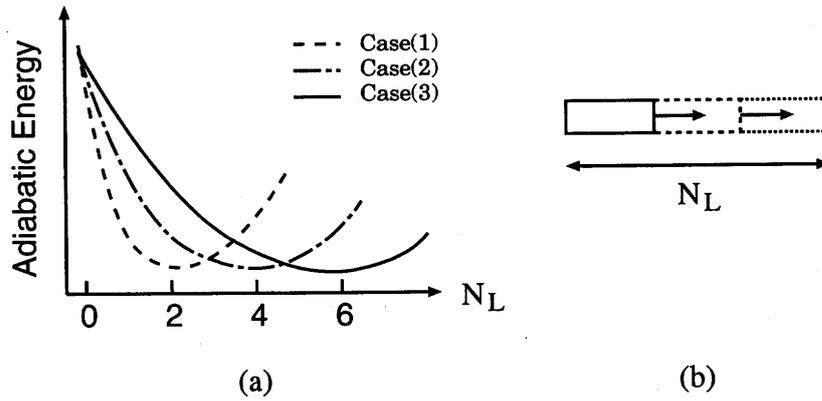


図 17: (a) ドメインが直線的に増殖した場合の断熱ポテンシャル面と (b) 空間パターン。

エネルギー的には、直線的にそれぞれ 2,4,6 個の励起子の増殖が見込める事を示している。例として Case(1) と Case(3) の場合に期待される空間パターンの概念図を図 18 に示した。この図のように、Case(1) の場合は励起子が 2 個までしか直線的に成長できない為、すぐに成長する方向を変えねばならないが、Case(3) の場合には 6 個の励起子によって構成される枝を形成することがエネルギー的に可能となる。従って、Case(1) よりも Case(3) の方が、より異方性の強いパターンが形成されると考えられる。つまり、Case(1)→Case(2)→Case(3) の順で、異方的樹枝状パターンが形成されやすくなるパラメータの選択になっている。但し、これらの Case(1), Case(2), Case(3) で準安定状態のエネルギー自体が異なると比較にならないことから、図 19(a) に示すように、等方的にドメインが成長した場合 (図 (b)) の断熱ポテンシャル面が一致するように決める。図中の  $N_S$  は、ドメインを構成する励起子数を

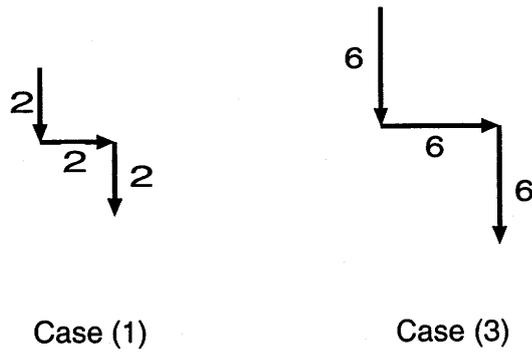


図 18: エネルギー的に期待されるパターン。

表す。

以上のような条件で励起子間相互作用の異方性の強さについて比較を行う。その他の計算条件については、次のように決める。但し、比較する3つのケースについては、パルスの入射位置など、4次の非調和型励起子間相互作用： $V$ を除く全ての条件を統一している。

- (a) 全計算領域は、周期的境界条件をもつ  $12 \times 12$  サイトとする。
- (b) 入射パルス数の合計は 8 とする。
- (c) パルスの時間間隔は  $10^3 \tau_0$  とする。
- (d) 光パルスにより生成される Mother 励起子、Frozen 励起子の位置は乱数により決める。
- (e) 世代交代のタイミングは、総励起子数が 2 個増加した時点とする。
- (f) 界面領域は 5 サイトとする。

まず、図 20 に総励起子数の時間発展を示す。実線は Case(3)、一点鎖線は Case(2)、点線は Case(1) の計算結果を表す。初期増殖過程で形成されたクラスターの総励起子数は、Case(1) の場合は 50 個、Case(3) の場合は 54 個であり、増殖の仕方にも大きな違いはないが、 $t = 10^6 \tau_0$  の時点での結果を見ると、Case(1) の場合は 62 個までしか増殖しないのに対して、Case(3)

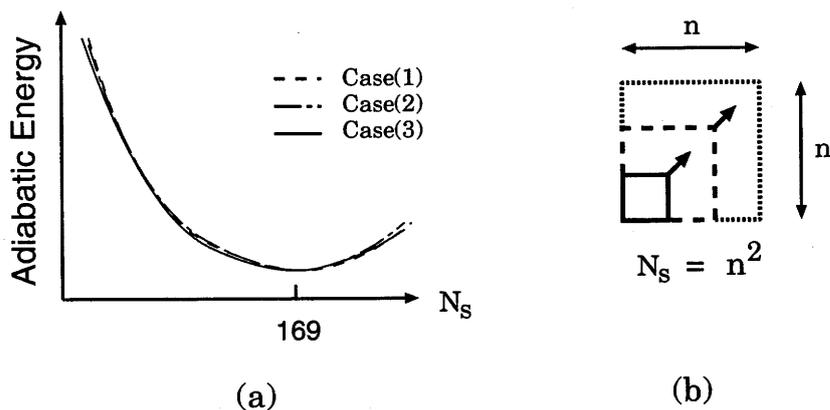


図 19: (a) ドメインが正方形を保ちながら成長した場合の断熱ポテンシャル面と (b) 空間パターン。

の場合には、87 個まで増殖が進んだ。また、異なるパルスの入射位置やパラメータ値を用いて計算した場合においても同様の結果を得ている。この結果から、励起子間相互作用の強い方が多くの励起子が増殖することが示された。

ここで、図 20 に現れている階段状の部分について述べる。前述したように、量子的トンネル過程では、樹枝状パターンの枝状構造の隙間に新たな励起子が生成される。特に、その凹凸が深い場合には連鎖的に増殖が起こる為、励起子数の増加も急になる。実際に、次節で示す空間パターンの変化を見るとこのような事が起きており、図 20 に見られる階段上の増殖はこれが原因である。

この節では、励起子の増殖効率と異方性の強さの関係について示したが、次節では、ドメインの幾何学的変化を定量的に解析し、異方性の効果と増殖効率との関係を明確にする。

#### 6.4 空間パターンの時間変化

前節で示したように、初期増殖過程ではほとんど差が見られないが、量子的増殖過程において、異方性の効果が生成された励起子数の明確な違いとなって現れる。そこで、この節では、ドメインの幾何学変化を定量化して、励起子間相互作用の異方性による効果を明確にする。特徴的パターンを数学的に定量化する方法として、本研究では、フラクタル・パターン

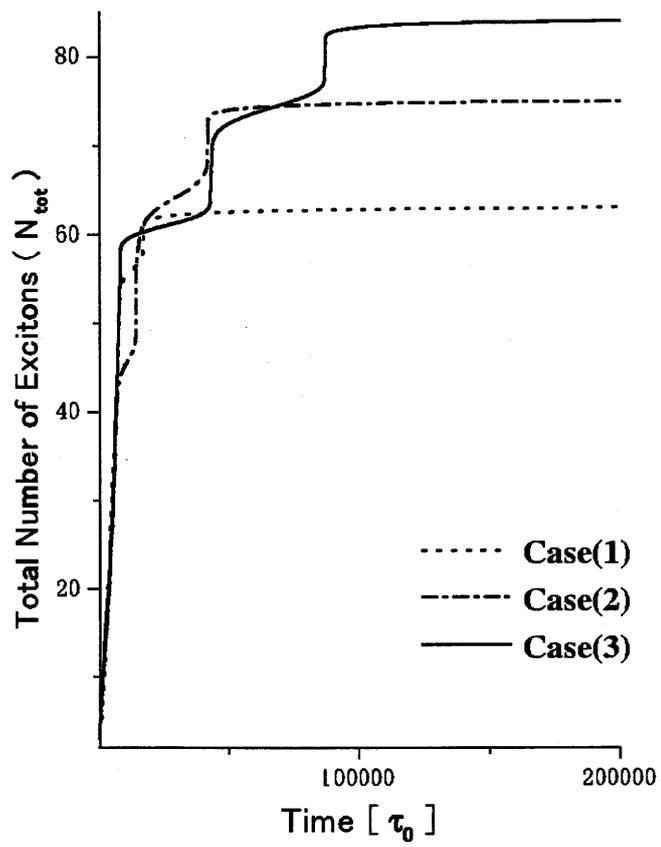


図 20: 総励起子数の時間発展。実線は Case(3)、波線は Case(2)、点線は Case(1) の場合を表す。

解析において用いられる以下の量を利用する。[30]

$$\frac{\{\text{Area}\}}{\{\text{Perimeter}\}^{2/D}} \quad (42)$$

ここで、 $D$ は界面のフラクタル次元である。前述のように、異方性を反映した空間パターンは、界面が多くの凹凸を含む樹枝状パターン、等方的な場合には、ブロック状の凹凸の少ないパターンとなるであろう。従って、異方性の違いに起因する空間パターンは、主に界面の凹凸さによって特徴付けられるので、式(42)のようなPerimeterとAreaの比によって、“界面の凹凸さ”を数学的に定量化することが出来る。但し、当然、このパターンは経時変化するので、空間パターンのフラクタル次元性を定量的に議論する意図はなく、本研究では、形状を定量化する単なる指標として利用するのみに留める。

ここで、上述の次元性について述べる。図21に典型的な2種類の空間パターンを示した。図中の小ブロックは、励起子の存在するサイトを表し、斜線は界面を意味する。また、図(a)と図(b)を構成する要素の数は同数(30個)である。これらのパターンは、斜線ブロックの数( $N_{per}$ : Perimeter)とそれに囲まれるブロックの数( $N_{tot}$ : Area)によって特徴づけられる。図(a)のような樹枝状のパターンは、1次元の枝によって構成される為、

$$N_{tot} \propto N_{per}^1$$

となる。一方、図(b)のようなブロック状のパターンの場合、面積は界面長の2乗に比例するので、

$$N_{tot} \propto N_{per}^2$$

となる。これ以降、前者のようなパターンを1次元、後者を2次元と呼ぶことにする。実際の成長過程においては、この1次元と2次元の間を通過してドメインが形成されると予想されるので、その経時変化変化の特徴を以下に示す。

図22に、前節で示したCase(2)とCase(3)の結果について、そのPerimeterとAreaの関係をプロットしたグラフを示す。図中の実線は2次元、点線は1次元のパターンを形成する

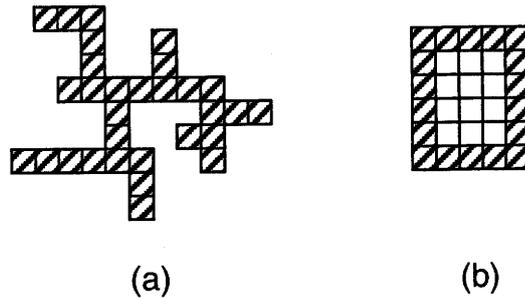


図 21: (a) 樹枝状パターン。(b) ブロック状パターン。どちらのパターンも 30 個の小ブロック要素によって構成される。小ブロックの斜線は界面を表す。(a) のクラスターを構成する小ブロックは全て界面に位置するが、(b) のクラスターには界面に位置しない白い小ブロックが存在する。

場合を表す。また、黒三角は Case(2)、白丸は Case(3) の結果を表す。時間については、この場合は励起子数が単調に増加するので、右方向に向かって進む。

図中の Case(2), Case(3) は、ともに 1 次元的に増加した後、2 次元に向かってその方向が変化するという特徴が現れている。この特徴は、6.2 節で示したように、初期に樹枝状パターンを形成した後、量子的トンネル過程を通して枝状構造を埋めるように増殖する過程を表している。更に、Case(2) と Case(3) を比較すると、図中に矢印で示した 1 次元から 2 次元へと変化する位置に違いが現れている。そこで、この点を転向点と呼ぶ。転向点は、

$$\left\langle \frac{\text{Perimeter}}{\text{Area}} \right\rangle_n = 0.9$$

となる  $n$  によって定義する。但し、 $n \equiv N_{tot}$ 、 $\langle \dots \rangle_n$  は  $n$  の前後 5 点で平均を取ることを意味する。そこで、図 23 に  $\langle \text{Perimeter}/\text{Area} \rangle_n$  のグラフを示した。図 23 から明らかなように、異方性が強いほど転向点は  $N_{tot}$  の値の大きい点に位置している。Case(1) ~ Case(3) の転向点における  $N_{tot}$  の値は、それぞれ (1) 28, (2) 48, (3) 62 である。前述のように、転向点の  $N_{tot}$  が大きいということは、より界面長の長いパターンが形成されることを示している。従って、励起子間相互作用の異方性が強い場合には、同数の励起子で構成される他のクラスターと比較して、より凹凸部が多いパターンが形成されると考えられる。

そこで、以上の結果を図 24 と図 25 に示す空間パターンのスナップショットによって確かめる。図 24 は Case(3)、図 25 には Case(1) の場合を示す。図中の黒丸は励起子を表し、左

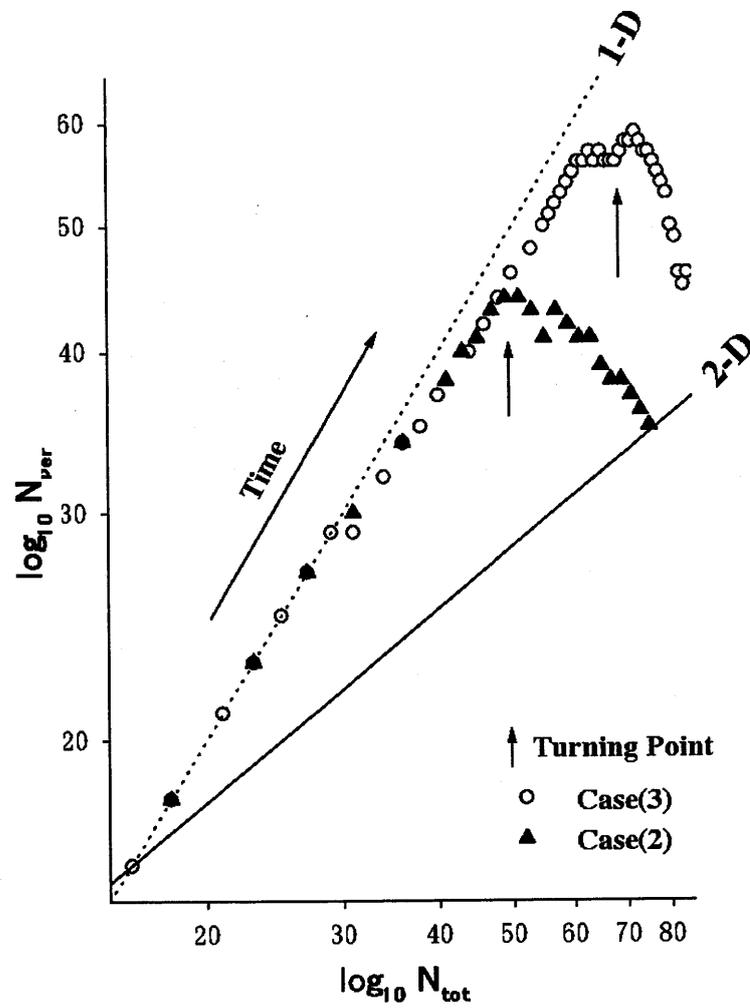


図 22: Perimeter-Area 関係。横軸は面積、縦軸は界面長を表し、両対数をとる。実線は 2 次元、点線は 1 次元のパターンを形成する場合、黒三角は Case(2)、白丸は Case(3)、矢印は転向点の位置を表す。

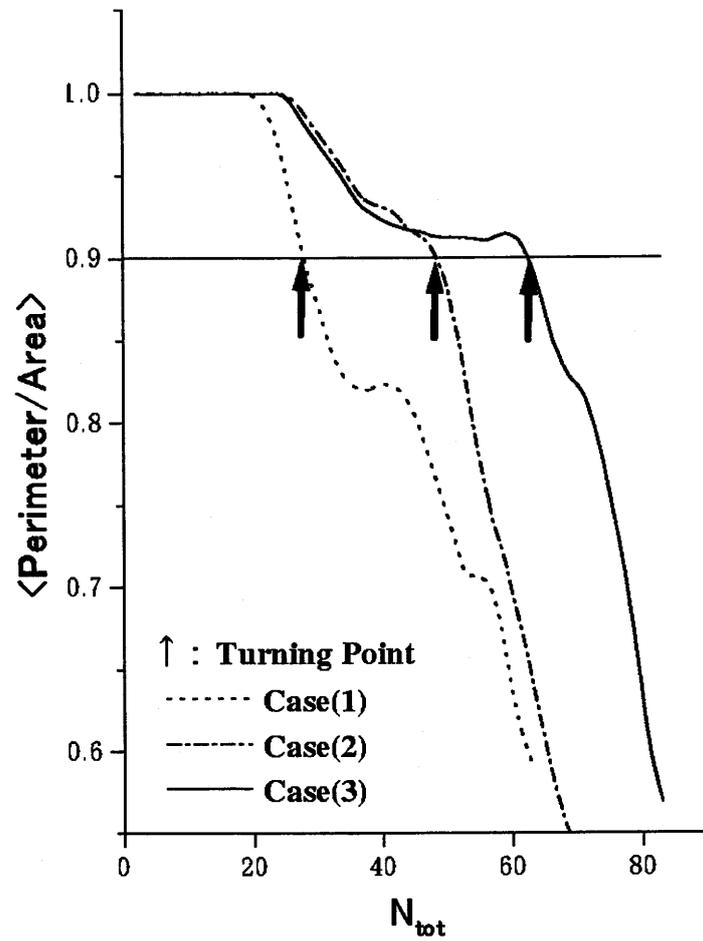


図 23: Perimeter と Area の比。矢印は転向点の位置を表す。

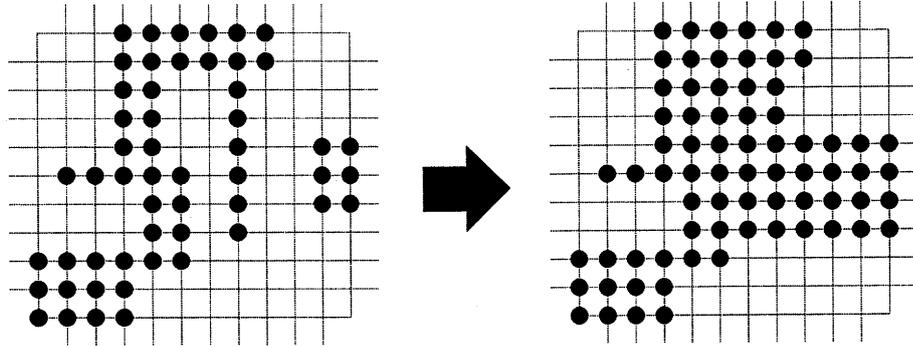


図 24: Case(3) における空間パターンの形成過程。左側が  $t = 9 \times 10^3 \tau_0$ 、右側が  $t = 10^6 \tau_0$  のスナップショットを表す。黒丸は励起子を表す。

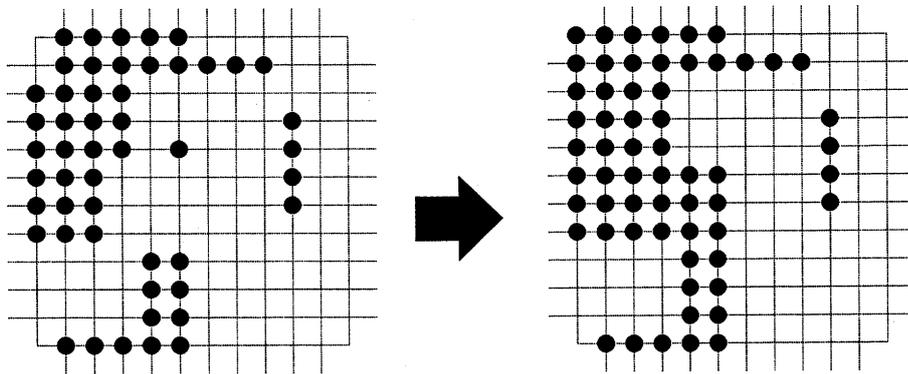


図 25: Case(1) における空間パターンの形成過程。左側が  $t = 9 \times 10^3 \tau_0$ 、右側が  $t = 10^6 \tau_0$  のスナップショットを表す。黒丸は励起子を表す。

図は時刻  $t = 9 \times 10^3 \tau_0$ 、右図は時刻  $t = 10^6 \tau_0$  におけるスナップショットである。

図 24 と図 25 の左図を比較すると、図 24 の方が明らかに界面長が長いことが確かめられた。従って、励起子間相互作用の異方性は、初期増殖過程に形成される樹枝状構造をより凹凸の多いパターンにし、その結果、量子的トンネル過程においても効率的に励起子が増殖するということが確かめられた。

さて、これまで述べてきた計算では、複数のパルス励起を考えてきた。しかし、このパルス数依存性についてはこれまで議論をしてこなかった。そこで、次節では、空間パターン解析の立場から、励起パルス数依存性について議論する。

## 6.5 励起パルス数依存性

この節では、励起パルス数と形成されるドメインの特徴について述べる。第1章で述べたように、PIPTが起きる物質の特徴として、励起光強度に対する閾値特性がよく知られている。[6,9-11] そこで、パルス数を変えた場合に見られる空間パターンの特徴を考察する事により、その微視的機構を明らかにする。

入射パルス数 ( $N_p$ ) を  $N_p = 4 \sim 9$  まで変えて計算を実行した。但し、パラメータ値は前節 Case(2) のものを用いている。その結果、 $N_p = 6$  と  $N_p = 7$  の間で生成された励起子数に大きな飛躍が見られた。そこで、 $N_p = 6, 7$  の場合に現れた時刻  $10^6 \tau_0$  におけるスナップショットを図26と図27に示す。図中の黒丸は励起子を表す。

図26には、上部に2つの小クラスターがそのまま残っているのに対して、図27では全てのクラスターが結合している。図27のようなクラスターの一体化は、図26の場合よりも、僅か1パルス分だけ余計に励起子が生成されたことにより、連鎖的増殖が引き起こされた結果と考えられる。

5.4節で述べたように、励起子ドメインの減衰時間は、基底状態との重なり積分により決まる事から、励起子が増殖して、より大きなドメインを形成するにつれて安定になる。この理由から、図26に現れた小クラスターは短時間で消失してしまうが、図27のように巨大なドメインを形成した場合には、安定して残存すると考えられる。結果として、図26と図27の比較によって示したような、連鎖的増殖を誘起出来るか否かという励起密度に対する敏感な差が、閾値特性となって現れると考えられる。

最後に、6.2節と6.3節で入射パルス数 ( $N_p$ ) をそれぞれ  $N_p = 5, 8$  と決めた理由について述べる。約100サイトの計算領域に対して、励起パルス数の依存性として重要なのは、各1パルスによって生成された小クラスターが、協力的に成長して、連結した大きなドメインを形成するか否かという点である。小クラスターが残る場合、その部分については、励起子間相互作用の違いによる影響は意味を持たない。従って、各1パルスによって生成された小クラスターが、増殖が十分に止まる時刻まで、そのまま残ることのないように決めた。

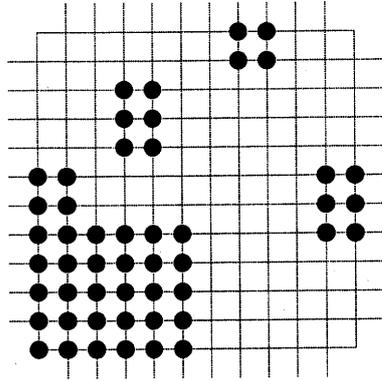


図 26:  $N_p = 6$  の場合に形成される空間パターン。  $t = 10^6 \tau_0$ 。

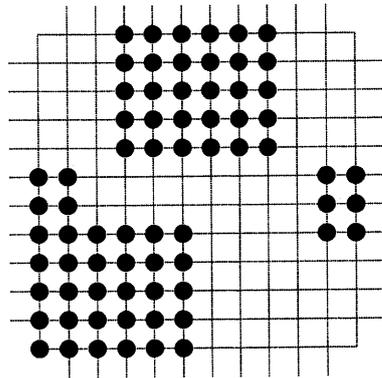


図 27:  $N_p = 7$  の場合に形成される空間パターン。  $t = 10^6 \tau_0$ 。

## 7 Conclusion

本研究では、光誘起相転移の初期緩和過程において、励起子が効率的に増殖する条件を明らかにする為に、量子的動力学計算に基づいてシミュレーションを行なった。特に、励起子間相互作用の異方性に注目し、異方性の強い場合に、効率良く増殖が起こる事を明らかにした。更に、その要因をより明確にする為に、異方性の違いを反映した空間パターンの特徴を数学的に定量化し、その時系列の特徴を示した。その結果、(1) 初期増殖過程において、1次元的なパターンを形成した後、量子的トンネル過程において、界面の凹凸を埋めるようにして、2次元的なパターンへと急激に変形する事を示した。更に、(2) 励起子間相互作用の異方性が強い場合、より凹凸の多いパターンを形成することを示した。これらの事から、異方性が強い場合には、量子的トンネル過程における増殖に有利な、より界面長の長いパターンを形成することが、高増殖効率の要因であることを明らかにした。

更に、励起光密度依存性の閾值的振る舞いについて、励起パルス数依存性と形成されるパターンの特徴から考察を行った。その結果、励起パルス数に依存して連鎖的増殖が起きる事を示した。また、その敏感な依存性が励起密度に対する閾值的特性の微視的要因となると考えられる。

今後の課題としては、3次元への拡張を行ない、実際にPIPTの起こる物質について、より具体的な解析を行うことである。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、大変辛抱強く御指導して下さいました、那須奎一郎先生に、心より感謝を致します。阿部修治博士(産総研)には、研究に関する多くの有益な議論を賜りましたことを心より感謝いたします。

## 7 Conclusion

本研究では、光誘起相転移の初期緩和過程において、励起子が効率的に増殖する条件を明らかにする為に、量子的動力学計算に基づいてシミュレーションを行なった。特に、励起子間相互作用の異方性に注目し、異方性の強い場合に、効率良く増殖が起こる事を明らかにした。更に、その要因をより明確にする為に、異方性の違いを反映した空間パターンの特徴を数学的に定量化し、その時系列の特徴を示した。その結果、(1) 初期増殖過程において、1次元的なパターンを形成した後、量子的トンネル過程において、界面の凹凸を埋めるようにして、2次元的なパターンへと急激に変形する事を示した。更に、(2) 励起子間相互作用の異方性が強い場合、より凹凸の多いパターンを形成することを示した。これらの事から、異方性が強い場合には、量子的トンネル過程における増殖に有利な、より界面長の長いパターンを形成することが、高増殖効率の要因であることを明らかにした。

更に、励起光密度依存性の閾値的振る舞いについて、励起パルス数依存性と形成されるパターンの特徴から考察を行った。その結果、励起パルス数に依存して連鎖的増殖が起きる事を示した。また、その敏感な依存性が励起密度に対する閾値的特性の微視的要因となると考えられる。

今後の課題としては、3次元への拡張を行ない、実際にPIPTの起こる物質について、より具体的な解析を行うことである。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、大変辛抱強く御指導して下さいました、那須奎一郎先生に、心より感謝を致します。阿部修治博士(産総研)には、研究に関する多くの有益な議論を賜りましたことを心より感謝いたします。

## 参考文献

- [1] M.Ueta, H.Kanzaki, K.Kobayashi, Y.Toyozawa and E.Hanamura, "*Excitonic Processes in Solids*", Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [2] P.Huai and K.Nasu, Phase Transitions, Vol.75, 649(2002)
- [3] K.Nasu ed., "*Relaxation of Excited States and Photo-induced Structural Phase transitions*", Springer-Verlag, Berlin, 1997, pp.3-16.
- [4] S.Koshihara, Y.Tokura, T.Mitani, G.Saito and T.Koda ,  
Phys.Rev.**B42**,6853(1990)
- [5] S.Koshihara, Y.Takahashi, H.Sakai, Y.Tokura and T.Luty,  
J.Phys.Chem.,**B103**,2592(1999).
- [6] T.Suzuki, T.Sakamaki, K.Tanimura, S.Koshihara and Y.Tokura,  
Phys.Rev.**B60**,6191(1999)
- [7] K.Tanimura and I.Akimoto, J.Lum.**94-95**(2001)483
- [8] S.Iwai, S.Tanaka, K.Fujimori, H.Kishida, H.Okamoto and Y.Tokura,  
Phys.Rev.Lett.**88**(2002)057402
- [9] S.Koshihara, Y.Tokura, K.Takeda, T.Koda, Phys.Rev.Lett.**68**,1148(1992)
- [10] N.Hosaka, H.Tachibana, N.Shiga, M.Matsumoto and Y.Tokura,  
Phys.Rev.Lett.**82**,1672(1999)
- [11] Y.Ogawa, S.Koshihara, K.Koshino, T.Ogawa, C.Urano and H.Takagi,  
Phys.Rev.Lett.**84**,3181(2000)
- [12] T.Tayagaki and K.Tanaka, Phys.Rev.Lett.**86**,2886(2001)
- [13] O.Sato, T.Iyoda, A.Fujishima and K.Hashimoto, Science, **272**, 704(1996)
- [14] X.J.Liu, Y.Moritomo, M.Ichida, A.Nakamura and N.Kojima,  
Phys.Rev.**B61**,20(2000)
- [15] X.J.Liu, Y.Moritomo, M.Ichida, A.Nakamura and N.Kojima,  
J.Phys.Soc.Jpn.**69**,1267(2000)
- [16] P.Huai, H.Zheng and K.Nasu, J.Phys.Soc.Jpn,**69**,1788(2000)

- [17] K.Nasu, P.Huai and H.Mizouchi, J.P.CM,**13**,R693(2001).
- [18] H.Mizouchi and K.Nasu, J.Phys.Soc.Jpn.,**70**,2175(2001).
- [19] P.Huai and K.Nasu, J.Phys.Soc.Jpn.,**71**,1182(2002)
- [20] T.Iizuka-Sakano and Y.Toyozawa, J.Phys.Soc.Jpn.,**65**,671(1996)
- [21] N.Nagaosa and T.Ogawa, Phys.Rev.**B39**,4472(1989)
- [22] K.Koshino and T.Ogawa, Phys.Rev.**B61**,12101(2000)
- [23] Formation Dynamics of Exciton Domain Pattern and Anisotropy of Interactions in Photoinduced Structural Phase Transitions, R.Yabuki and K.Nasu, "*Science of Superstrong Field Interactions*" ed. K.Nakajima and M.Deguchi ,AIP, 2002, pp.362-371
- [24] R.Yabuki and K.Nasu, Synthetic Metals,**135-136**,705(2003)
- [25] M.Suzuki and K.Nasu, Phys.Rev.**B45**,1605(1992)
- [26] R.Ball, R.Brady, G.Rossi and B.Thompson, Phys.Rev.Lett. **55**,1406(1985)
- [27] K.Cho and Y.Toyozawa, J.Phys.Soc.Jpn.**30**,1555(1971).
- [28] M.Le Cointe, M.H.Lemee-Cailleau, H.Cailleau, B.Toudic, L.Toupet, G.Heger, F.Moussa, P.Schweiss, K.H.Kraft and N.Karl, Phys.Rev.**B51**,3374(1995)
- [29] M.H.Lemee-Cailleau, M.Le Cointe, H.Cailleau, T.Luty, F.Moussa, J.Roos, D.Brinkmann, B.Toudic, C.Ayache and N.Karl, Phys.Rev.Lett.**79**,1690(1997)
- [30] Jens Feder, "*FRACTALS*",Plenum Press, New York and London,1988
- [31] William H. Louisell, "*Quantum Statistical Properties of Radiation*", John Wiley & Sons, New York / London / Sydney / Toronto.

## 参考発表論文

- Formation Dynamics of Exciton Domain Pattern and Anisotropy of Interactions in Photoinduced Structural Phase Transitions, R.Yabuki and K.Nasu, AIP, 2002, pp.362-371
- Theory for photoinduced structural phase transitions and their dynamics in 2-D insulating crystal, R.Yabuki and K.Nasu, Synthetic Metals, **135-136**, 705-707(2003)
- Theory of diffracted channeling radiation, R.Yabuki, H.Nitta, T.Ikeda and Y.H.Ohtsuki, Physical Review B, **63** ,174112 (2001) (参考業績)

# Formation Dynamics of Exciton Domain Pattern and Anisotropy of Interactions in Photoinduced Structural Phase Transitions

Ryotaro Yabuki and Keiichiro Nasu

*Institute of Materials Structure Science, KEK,  
Graduate University for Advanced Study,  
1-1, Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan*

**Abstract.** We theoretically study nonlinear nonequilibrium real-time dynamics of domain pattern formation by photo-generated excitons in a 2-D insulating crystal, and search for successful conditions of exciton proliferation, which finally can result in macroscopic photoinduced structural phase transitions. Our model is a strongly coupled many-exciton Einstein-phonon system, interacting with a reservoir, which consists of the acoustic phonons and the radiation field. Using this model, we numerically calculate early-stage time-evolution dynamics of photo-generated exciton-domains, full-quantum mechanically. It is found that the spatial anisotropy of inter-exciton interactions is essential for a large size exciton-domain nucleation of the early stage, and this anisotropy also makes tunneling-type slow exciton proliferations successful even in the retarded stage, as compared with the isotropic cases.

## INTRODUCTION

In recent years, there discovered many new insulating solids, which, being shined by only a few visible photons, become pregnant with a macroscopic excited domain that has new structural and electronic orders quite different from the starting ground state. This phenomenon is called "photoinduced phase transition"(PIPT).[1,2] According to recent development of laser spectroscopy, quite novel and noticeable properties of this PIPT are now discovered in various insulating solids.[2,3,4] Especially, the efficiency of the photoinduced phase transition is proved to depend quite nonlinearly on frequency and intensity of exciting light.[2,3,4] While, it is also clearly shown that the resultant photoinduced phase is different from any equilibrium phases realized in the relevant material, such as a low temperature phase or high temperature ones of this material.[2,5]

However, as for the real-time dynamics of these nonequilibrium phase transition phenomena, there are still many theoretical and experimental problems, which are left unclarified. For this reason, in the present paper, we will be concerned with the real time dynamics of domain pattern formations, which finally can result in the macroscopic PIPT in a 2-D crystal. Taking a strongly coupled many-exciton Einstein-phonon system in a 2-D insulating crystal as our theoretical model system, we numerically calculate spatio-temporal evolutions of photo-generated excitons, their proliferations and domain pattern formations, full-quantum-mechanically.

As for the way of light excitation, we assume the case of pulse excitation composed of several successive ones with an equal time interval. In order to clarify the elementary process of exciton proliferation, we, at first, will show the time evolution of the total exciton number and the total energy, owing to only a single pulse excitation. After that, we will show how the whole exciton system develops during and after the several successive pulse excitations. We will show that there are two stages of exciton proliferation. One is the stage, which we call the early stage, and it is equal to the time region wherein the successive pulse excitation is going on. Another is the retarded stage, wherein the sequential pulse excitation is turned off. In the former stage, the total number of excitons drastically increases by making use of large excess phonon (or vibronic) energy just given by the light pulse. While, in the retarded stage, the whole exciton system reaches some local adiabatic potential energy minimum, and hence the total number of excitons only gradually increases, by the tunneling effect through various adiabatic potential energy barriers.

We will conclude that the spatial pattern of exciton domain formed in the early stage, sensitively inherits the spatial anisotropy of inter-exciton interactions. It will be also shown that this anisotropy makes the aforementioned tunneling quite efficient, and the proliferation quite successful in the retarded stage, as compared with the cases wherein the inter-exciton interaction is isotropic.

### MANY-EXCITON PHONON COUPLED SYSTEM

Let us now define our relevant system composed of many excitons coupling strongly with Einstein phonons. The total Hamiltonian ( $\equiv H_s$ ) of our model system is written as ( $\hbar=1$ )

$$H = H_s + H_r + H_{sr}, \quad (1)$$

where  $H_s$  denotes the strongly coupled exciton-phonon system, which is given by

$$\begin{aligned} H_s = & E \sum_l B_l^\dagger B_l + \sum_{l \neq l'} T(|l-l'|) B_l^\dagger B_{l'} \\ & + \omega \sum_l b_l^\dagger b_l - \sqrt{\omega S} \sum_l B_l^\dagger B_l (b_l^\dagger + b_l) \\ & + \sum_{l \neq l'} G(|l-l'|) B_l^\dagger B_l (B_{l'}^\dagger + B_{l'}) + \sum_{l > l'} V(|l-l'|) B_l^\dagger B_l B_{l'}^\dagger B_{l'} . \end{aligned} \quad (2)$$

Here  $E$  is the energy of an exciton,  $B_l^\dagger$  and  $b_l^\dagger$  are creation operators of an exciton and a phonon, respectively, at a lattice site specified by a position vector  $l$  in a 2-D square lattice.  $T$  is the exciton transfer which operates from site  $l'$  to  $l$ ,  $\omega$  is the energy of the Einstein-phonon, and  $S$  is an exciton-phonon coupling constant.  $G$  and  $V$  are the third- and the fourth-order anharmonic inter-exciton interactions, respectively, which come from a long range nature of Coulomb interaction among electrons and holes constituting these excitons.

$H_r$  represents a reservoir composed of the radiation field and the acoustic phonons, which are linearly coupling with the exciton and the Einstein phonon fields through  $H_{sr}$ . Consequently, various relaxation channels can occur in our relevant system, such as vibrational relaxations, radiative and nonradiative decays of excitons, and they contribute to stabilize resultant photoinduced phases.

There may be various cases which can be described by these parameters  $T$ ,  $V$  and  $G$ . However, in order to make our later discussions simple and clear, we focus only on two typical cases of these parameters, that is, an anisotropic case and an isotropic one as shown in TABLE 2. All the used parameters for these cases are listed in TABLE.1 and 2, and spatial extensions of  $T$ ,  $V$  and  $G$  in the 2-D square lattice are illustrated in Fig.1, in which the same notation is used as that of TABLE 2.

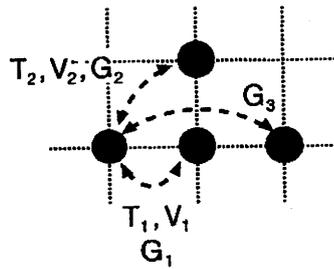


FIGURE 1. Spatial extensions of  $T$ ,  $V$  and  $G$  in the 2-D square lattice. Parameter values are listed in TABLE.2.

TABLE 1. Common parameters in eq. (2)

$\omega$	0.10 eV
$E/\omega$	7.80
$S/\omega$	6.45

TABLE 2. Parameters for inter-exciton interactions used in eq. (2) and in Figure 1.

	Anisotropic case	Isotropic case
$(V_1, V_2)/\omega$	(-1.45, 0.63)	(-0.9, 0.0)
$(T_1, T_2)/\omega$	(-1.0, 0.5)	(-1.0, 0.0)
$(G_1, G_2, G_3)/\omega$	(0.30, -0.03, 0.15)	(0.30, 0.0, 0.0)

The isotropic case is the most standard one since it includes the interactions only between neighboring two sites. In this model, two excitons at neighboring two sites attract each other, and it tends to make an exciton-cluster. Throughout the present paper, the occupation of a single site by more than one exciton is excluded from the beginning. From eq.(2), we can easily see that the photo-excited excitons can proliferate through the third-order anharmonicity  $G$ . In the anisotropic case, on the other hand, the interactions between neighboring sites and that between next

neighboring sites are assumed to be opposite in their signs. Such an anisotropy mainly comes from the nonlocal natures of Wannier functions of the electron and the hole constituting the exciton. These Wannier functions are usually extending over many sites from their central sites, and are oscillating from site to site. For this reason, we can expect various spatial anisotropies for  $T$ ,  $V$  and  $G$ . However, in the present paper, we will not be concerned with their microscopic origins. We will treat them only phenomenologically, and compare aforementioned two typical cases in connection with the domain pattern formation and the proliferation. In order to perform practical calculations, we derive the master equation under Markov approximation for the reservoir. We also tacitly assume that our system is a three dimensional one with a layer structure, whose one layer is just this 2-D square lattice with only a weak inter-layer interaction. The total number of excitons in one layer is assumed to be restricted within 100 or so, because of this weak inter-layer interaction.

### METHOD AND APPROXIMATIONS

At first, we introduce a set of basis states with  $n_l$  ( $= 1$  or  $0$ ) exciton and  $m_l$  ( $= 0, 1, 2, \dots$ ) phonons at each lattice site  $l$ , as

$$\prod_l \left[ (B_l^+ U_l)^{n_l} \frac{(b_l^+)^{m_l}}{\sqrt{m_l!}} \right] |0\rangle, \quad U_l \equiv e^{-\sqrt{S/\omega}(b_l - b_l^+)}, \quad |0\rangle \equiv \text{exciton-phonon vacuum}, \quad (3)$$

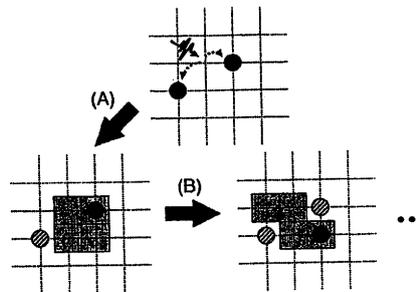
where  $U_l$  denotes the operator of phonon displacement, which appears or disappears, according to the presence or absence of an exciton at site  $l$ . [6] Even if we have used this basis set, however, we still have serious difficulty, since the total number of excitons changes from 0 to about 100, while  $m_l$  also changes from 0 to about  $S/\omega$ , almost independently at each site. Thus the direct calculation of this time evolution leads to too large dimensional ones. In order to overcome this numerical difficulty, we derive a new iterative method for the exciton proliferation. Its basic idea was developed by Mizouchi [7] only for the 1-D case. However, in the case of the present 2-D system, we have to extend this theory so that we can describe the problem of spatial pattern formation, which was absent in the 1-D case.

Our new iterative method is as follows. We focus only on the most forwardly expanding part (the most front) of the exciton domain boundary, wherein an exciton with the excess energy coming from the photo-excitation is always included. This most front is searched by try and error method, so that it will be the most efficiently growing part of the domain boundary. The contribution from other excitons not in this front is approximated by a mean field. As proliferation proceeds by using the excess energy, the position of this front also moves. For the practical reason mentioned before, the size of this front can not be so large. As schematically shown in the left part of Fig.2(B), we take the shaded 4 lattice sites as this front. This front (the 4 sites) is our relevant system, within which we calculate excitons, Einstein phonons and their

interactions, full-quantum-mechanically, as well as various damping and decay channels mentioned before.

Here, we define aliases of our exciton states; (1) "Mother exciton", denoted by the black circle in Fig.2(B). It is in the front, and has an excess phonon or vibronic energy inherited from the light. (2) "Frozen exciton", denoted by the shaded circle in Fig.2(B). It is in the outside of the front, and is always in the zero phonon state  $m_l = 0$  defined by eq.(3)

As the proliferation proceeds, the total number of exciton in the front increases from 1 to 2, as shown in Fig.2 (B). At this stage, we reconstruct a new front just as schematically shown in the right hand side of Fig.2(B). The mother exciton is now frozen, and the new exciton becomes a new mother exciton. This new mother inherits the excess energy, which has now somewhat decreased from the initial excess energy, because of the dampings or the relaxations mentioned before. In this reconstruction, the site with the largest exciton density within the front, is taken as the site wherein the new mother is. We call this reconstruction procedure the "generation crossover". While, the new 4 sites (new front) of the new generation is chosen by try and error method, so that they will be the most efficiently growing part around the new mother. The total energy in the system is conserved before and after this generation crossover. We iterate this procedure, until we can get a large domain. Thus, using this method, we can numerically calculate the temporal evolution of a large system involving many excitons and phonons. It should be noted that this approximation is valid only when the excitons are rather localized,  $S \gg |T_1|$ .



**FIGURE 2.** Iterative procedure in the 2-D lattice. (A) Photo-generated two excitons ( for example ) are replaced by a mother exciton ( black circle) and a frozen one (shaded circle). (B) The shaded 4 sites in the left part of (B) denotes the front. The shaded 4 sites in the right part of (B) is the new front of the next generation.

## FORMATION OF DOMAIN PATTERN AND ANISOTROPY

The pattern formation characteristics are well known in the studies for the diffusion-limited-aggregation phenomena. [8] For example, an anisotropy of surface tension

forces a resultant cluster pattern to be a rod like one. Generally speaking, an anisotropy in the elementary process of the growth always brings some characteristic patterns of the resultant cluster. In the case of our present PIPT, the inter-exciton interactions are the main origin of exciton proliferation. Thus, we can expect that the domain pattern will sensitively reflect the anisotropy or the isotropy of those interactions. In some case, we can expect that even the success or the failure of the PIPT itself will also be dominated by the absence or the presence of the anisotropy. For these reasons, we have chosen the two typical cases mentioned in TABLE 2. Keeping these points in the mind, let us see the results of the numerical calculations, performed by using the model and the method given in previous sections.

### RESULTS AND DISCUSSION

At first, we have shown in Figs.3 (A) and (B), the temporal evolution of the total exciton number and the total energy, owing to only one photon pulse injection at time zero. This pulse is assumed to be strong enough to generate two excitons at once, as shown in Fig.2(A) and Fig.3(A). Our process is the literal nonlinear one, and as already shown by Mizouchi [7], a single exciton alone can not results in efficient proliferations. Moreover, even if two excitons are simultaneously created at the beginning, the resultant proliferation is also shown to sensitively depend on the initial inter-exciton distance, and this situation is called the initial condition sensitivity.[7] For this reason, in the present study, the inter-exciton distance is chosen to make the subsequent proliferation most efficient under the one-pulse excitation condition.

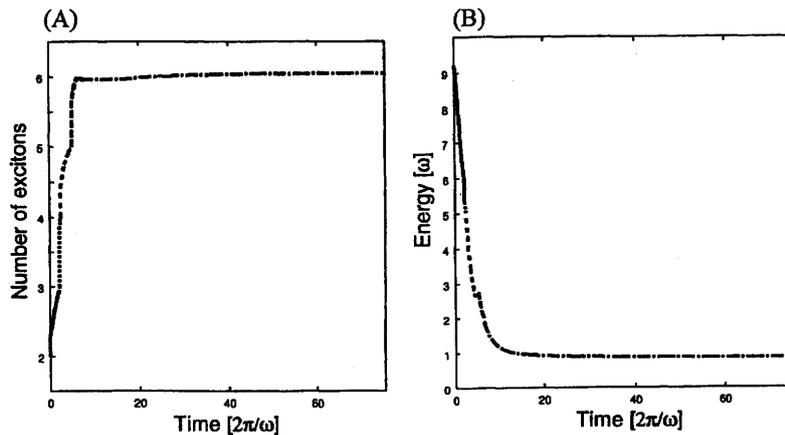


FIGURE 3. Temporal evolution of total exciton number (A) and total energy (B) after only one photon pulse injection, at time zero. The parameters of the anisotropic case are used.

From Fig.3(A), we can clearly see that there are two stages in the exciton proliferation process. One is the early stage just after the pulse excitation, wherein the number of excitons increases very drastically from 2 to 6 or so. This rapid increase is easily seen to occur by making use of the excess vibronic energy just donated from the photon pulse, since the total energy also rapidly decreases at the same time, as shown in Fig.3 (B). After this rapid process, the retarded stage starts. In this stage, the exciton number only gradually increases, and the total energy also decreases gradually. The whole exciton system has now reached some local adiabatic potential energy minimum, and hence the total number of excitons only gradually increases, by the tunneling effect through various adiabatic potential energy barriers.

In the next, let us proceed to the case of multi-pulse excitation by six successive ones with an equal time interval, which is 100 oscillation periods of the Einstein phonon, as shown in Fig.4. The center of mass position of the two excitons generated by each photon pulse is randomly determined within the 2-D ( $15 \times 15$ ) lattice. We can

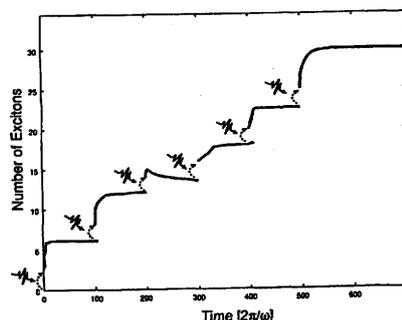


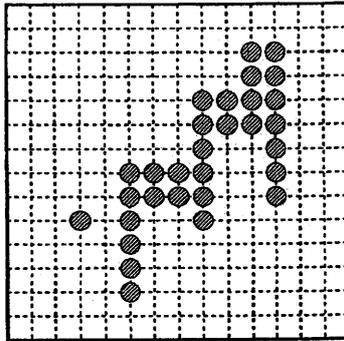
FIGURE 4. Temporal evolution of total exciton number by 6 photon pulses injection at random sites. The wavy arrow represents a photon pulse. The parameters of the anisotropic case are used.

easily see from Fig.4 that the 100 period time interval is long enough for each early stage associated with each pulse to finish. However, these early stages do not result in the same proliferation, since they are influenced by the frozen excitons created by the preceding pulse excitations. This effect due to the frozen excitons in the out side of the front is taken into account by the mean field approximation mentioned before.

As inferred from Fig.4, the effect of this successive six pulses excitation looks like saturated after 600 period. Hence, we can call that this time region from zero to 600 period the elongated early stage, since this stage is just after the successive six pulses excitation. However, after this six-pulse excitation, the domain still gradually grows, and this slow growth continues up to about 100000 period. This is the literal retarded stage relative to the aforementioned elongated early stage, and the slow growth is just due to the tunneling process, explained before.

Let us now proceed to the effects of the anisotropy of the inter-exciton interactions, as compared with the isotropic one. Figure.5 shows the characteristic exciton domain pattern obtained by using the anisotropic interactions in the elongated

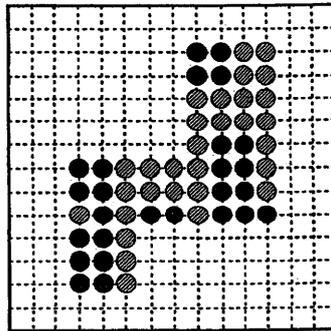
early stage, that is, just after 600 period in Fig.4, and the shaded circle at each lattice site denotes the exciton in the 2-D ( $15 \times 15$ ) lattice. We can clearly see that the domain pattern has an "island", namely "capex" and many "peninsulas" stretched outside, with a "strait", "bays" and "gulfs" in between. These characteristics reflect the anisotropy of the inter-exciton interactions. Here, we should note that the interactions between neighboring



**FIGURE 5.** Domain pattern formed in the elongated early stage ( 600 periods) by anisotropic inter-exciton interactions shown in Fig.1 and TABLE 2. The shaded circle is an exciton in the 2-D ( $15 \times 15$ ) lattice. 6-photon pulses are injected at random.

sites and that between next neighboring sites are opposite in their signs.(TABLE.2) Therefore, these interactions bring aforementioned structures to the domain pattern.

Next, let us proceed to the tunneling type slow proliferation in the retarded stage, that is from 600 period to 100000 period in Fig.4. As is shown in Fig.6, the strait, bays and gulfs are now filled up by newly grown excitons, which are denoted by the black



**FIGURE 6.** Domain pattern at 100000 period after the successive 6 photon pulses injections, under the anisotropic interactions shown in Fig.1 and TABLE 2. The 2-D( $15 \times 15$ ) lattice is used. The black circle represents the exciton newly grown in the retarded stage. The shaded circles are same as that of Fig.5.

circles. Thus, the characteristic pattern is lost by the tunneling process. That is, the pattern peculiar to the anisotropy of interactions, appears only in the early stage. However, this tunneling process itself is the result of the anisotropy. In the present case, 30-excitons are generated in the elongated early stage, and 26-excitons are added in the retarded stage. Thus the PIPT in this case is successful.

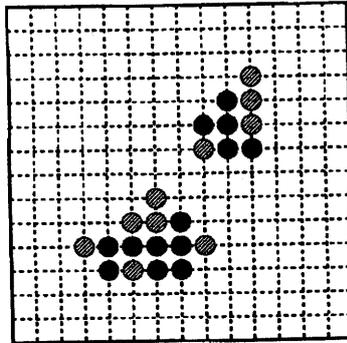


FIGURE 7. Domain pattern at 100000 period after the successive 6 photon pulses injections, under the isotropic interactions shown in Fig.1 and TABLE 2. The 2-D(15×15) lattice is used. The black circle represents the exciton newly grown in the retarded stage. The shaded circles are excitons generated in the elongated early stage( just after 600 period in Fig.4).

Let us proceed to the isotropic case. Figure.7 shows a domain pattern obtained by using the isotropic interactions with parameter values shown in TABLE.2. The calculations are performed by keeping the same conditions except for the inter-exciton interactions shown in TABLE.1 and 2. The sites and the intervals of photon pulse injections are also same as that of the above two calculations for anisotropic case. In this isotropic case, however, only some small block type patterns are formed. Thus the PIPT in this case is not successful. Comparing these results, we can clearly see that the anisotropic interactions makes the proliferation successful, and the resultant larger domain formation possible.

## CONCLUSION

In the present work, the early time relaxation process of photoexcited state with an excess phonon energy has been simulated by full-quantum-mechanical calculations. We have introduced the iterative method to overcome numerical difficulties, and to clarify how the exciton proliferation proceeds. Using this method, numerical calculations involving a large number of excitons and phonons are executed. Numerical results have indicated that the pattern of the exciton domain grown in the

early stage sensitively reflects the anisotropy of the inter-exciton interactions, and that the successful proliferation is also realized by this anisotropic interactions.  
To extend the front size to more than 4 sites is our future problem.

#### REFERENCES

1. Nasu, K., "Relaxation of Excited States and Photo-induced Structural Phase transitions", Springer-Verlag, Berlin, 1997, pp.3-16.
2. Nasu, K., Huai, P., and Mizouchi, H., *J.P.CM*, **13**, R693 (2001).
3. Koshihara, S., Takahashi, Y., Sakai, H., Tokura, Y., and Luty, T., *J. Phys. Chem.*, **B103**, 2592 (1999).
4. Ogawa, Y., Koshihara, S., Koshino, K., Ogawa, T., Urano, C., and Takagi, H., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3181 (2000).
5. Huai, P., and Nasu, K., *J.Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1182(2002).
6. Cho, K., and Toyozawa, Y., *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 1555 (1971).
7. Mizouchi, H., and Nasu, K., *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2175 (2001).
8. Ball, R., Brady, R., Rossi, G., and Thompson, B., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1406 (1985).

# Theory for photoinduced structural phase transitions and their dynamics in a 2-D insulating crystal

Ryotaro Yabuki, Keiichiro Nasu\*

*Institute of Materials Structure Science, KEK, Graduate University for Advanced Study,  
1-1, Oho, Tsukuba 305-0801, Japan*

## Abstract

We theoretically study non-linear non-equilibrium real-time dynamics of domain formation by photogenerated excitons in a 2-D insulating crystals, and search for successful conditions under which photoinduced structural phase transition (PSPT) occur. Our model is a many-exciton system, coupling strongly with Einstein phonons, and also interacting with a reservoir. Using this model, we numerically calculate its time-evolution dynamics, full-quantum mechanically. It is found that the anisotropy of inter-exciton interactions is essential for a large domain nucleation, and also to make the PSPT successful, as compared with the isotropic cases.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Non-equilibrium phase transition; Non-linear phenomena; Self-organization

## 1. Introduction

In recent years, there discovered many new insulating solids, which, being shined by only a few visible photons, become pregnant with a macroscopic excited domain that has new structural and electronic orders quite different from the starting ground state. This phenomenon is called “photo-induced structural phase transition” (PSPT) [1]. According to recent development of laser spectroscopy, quite novel and noticeable properties of this PSPT are now discovered in various insulating solids [1–3].

However, as for the real-time dynamics of these non-equilibrium PSPTs, there are still many unsolved problems. For this reason, in the present paper, we will be concerned with the real-time dynamics of domain formations, which finally results in the PSPT in a 2-D crystals. Taking a many-exciton system coupling strongly with Einstein phonons in this 2-D insulating crystal, we numerically calculate spatio-temporal evolutions of photogenerated excitons, their proliferations and domain pattern formations, full-quantum mechanically.

As for the light excitation, we assume the case of pulse excitation composed of several successive ones with an equal time interval. We will show that there are two stages of exciton proliferation. One is the early stage, and is equal

to the time region wherein the successive pulse excitation is going on. Another is the retarded stage, wherein the successive pulse excitation is turned off. In the former stage, the total number of excitons drastically increases by making use of large excess phonon energy just donated from the light pulse. While, in the retarded stage, the whole exciton system reaches some local adiabatic potential minimum. Hence, the total number of excitons only gradually increases by the tunneling through various adiabatic potential barriers.

We will conclude that the spatial pattern of the exciton domain formed in the early stage, sensitively inherits the anisotropy of inter-exciton interactions. It will be also shown that this anisotropy makes the aforementioned tunneling quite efficient, and the proliferation quite successful even in the retarded stage, as compared with the cases wherein the inter-exciton interaction is isotropic.

## 2. Many-exciton system strongly coupling with phonons

Let us define our relevant system composed of many excitons coupling strongly with Einstein phonons. The total Hamiltonian ( $\equiv H_s$ ) of our system is written as ( $\hbar = 1$ ):

$$H = H_s + H_r + H_{sr}, \quad (1)$$

where  $H_s$  denotes the strongly coupled exciton–phonon

\* Corresponding author. Tel.: +81-298-64-5588; fax: +81-298-64-3202.  
E-mail address: knasu@post.kek.jp (K. Nasu).

system, which is given by:

$$\begin{aligned}
 H_s = & E \sum_l B_l^\dagger B_l + \sum_{l \neq l'} T(|l-l'|) B_l^\dagger B_{l'} + \omega \sum_l b_l^\dagger b_l \\
 & - \sqrt{\omega S} \sum_l B_l^\dagger B_l (b_l^\dagger + b_l) + \sum_{l \neq l'} G(|l-l'|) B_l^\dagger B_l (B_{l'}^\dagger \\
 & + B_{l'}) + \sum_{l > l'} V(|l-l'|) B_l^\dagger B_l B_{l'}^\dagger B_{l'}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

where  $E$  is the energy of an exciton,  $B_l^\dagger$  and  $b_l^\dagger$  the creation operators of an exciton and a phonon, respectively, at a lattice site specified by a position vector  $l$  in a 2-D square lattice.  $T$  is the exciton transfer from site  $l'$  to  $l$ ,  $\omega$  the energy of the Einstein phonon and  $S$  an exciton–phonon coupling constant.  $G$  and  $V$  are the third- and fourth-order anharmonic inter-exciton interactions, respectively, which come from a long range Coulomb interaction among electrons and holes constituting these excitons.

$H_r$  represents a reservoir composed of the radiation field and the acoustic phonons, linearly coupling with the exciton and the Einstein phonon fields through  $H_{sr}$ . Consequently, various relaxations can occur in our relevant system, such as phonon relaxations, radiative and non-radiative decays of excitons.

In order to make our later discussions simple and clear, we focus only on two typical cases of the parameters  $T$ ,  $V$  and  $G$ , that is, an anisotropic case and an isotropic one as shown in Table 1. All these parameters are listed in Tables 1 and 2, and their spatial extensions are illustrated in Fig. 1.

The isotropic case is the standard one since it includes the interactions only between neighboring two sites. In this model, two excitons at neighboring two sites attract each other, and it tends to make an exciton cluster. Throughout the present paper, the occupation of a single site by more than

Table 1  
Parameters for inter-exciton interactions used in Eq. (2)

	Anisotropic case	Isotropic case
$(V_1, V_2)/\omega$	(-1.45, 0.63)	(-0.9, 0.0)
$(T_1, T_2)/\omega$	(-1.0, 0.5)	(-1.0, 0.0)
$(G_1, G_2, G_3)/\omega$	(0.30, -0.03, 0.15)	(0.30, 0.0, 0.0)

Table 2  
Common parameters in Eq. (2)

$\omega$	0.10 eV
$E/\omega$	7.80
$S/\omega$	6.45

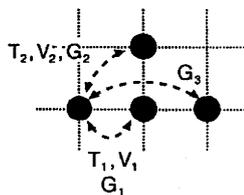


Fig. 1. Spatial extensions of  $T$ ,  $V$  and  $G$  in the 2-D square lattice. Parameter values are listed in Table 1.

one exciton is excluded from the beginning. From Eq. (2), we can easily see that the photoexcited excitons proliferate through the third-order anharmonicity  $G$ . In the anisotropic case, on the other hand, the interactions between neighboring sites and that between next neighboring sites are assumed to be opposite in their signs.

In the present paper, we will not be concerned with their microscopic origins. We will treat them only phenomenologically, and compare aforementioned two typical cases in connection with the domain pattern formation and the proliferation. In order to perform practical calculations, we also have to derive the master equation under Markov approximation for the reservoir.

### 3. Method and approximations

At first, we introduce a set of basis states with  $n_l$  ( $=1$  or  $0$ ) exciton and  $m_l$  ( $=0, 1, 2, \dots$ ) Einstein phonons at each lattice site  $l$ , as:

$$\prod_l \left[ (B_l^\dagger U_l)^{n_l} \frac{(b_l^\dagger)^{m_l}}{\sqrt{m_l!}} \right] |0\rangle, \quad U_l \equiv e^{-\sqrt{S/\omega}(b_l - b_l^\dagger)}, \quad (3)$$

$|0\rangle \equiv$  exciton–phonon vacuum,

where  $U_l$  denotes the operator of phonon displacement, which appears or disappears, according to the presence or absence of an exciton at site  $l$ . Even if we have used this basis set, however, we still have serious difficulty, since the total number of excitons changes from 0 to about 100, while  $m_l$  also changes from 0 to about  $S/\omega$ , almost independently at each site. Thus, the direct calculation of this time-evolution leads to too large dimensional ones. In order to overcome this numerical difficulty, we derive the following iterative method for the exciton proliferation.

We focus only on the most forwardly expanding part (the most front) of the exciton domain boundary, wherein an exciton with the excess energy coming from the photoexcitation is always included. This most front is determined by try and error method, so that it will be the most efficiently growing part of the domain boundary. The contributions from other excitons not in this front are approximated by the mean field. As proliferation proceeds by using the excess energy, the position of this front also moves. For the practical reason mentioned before, the size of this front cannot be so large. As shown in the left part of Fig. 2B, we take the shaded four lattice sites as this front. This front (the four sites) is our relevant system, within which we calculate excitons, Einstein phonons and their interactions, full-quantum mechanically, as well as various dampings mentioned before.

Here, we define aliases of our exciton states. (1) ‘‘Mother exciton’’, denoted by the black circle in Fig. 2B. It is always in the front, and has an excess phonon energy inherited from the light. (2) ‘‘Frozen exciton’’, denoted by the shaded circle in Fig. 2B. It is in the outside of the front, and is always in the zero phonon state  $m_l = 0$  defined in Eq. (3).

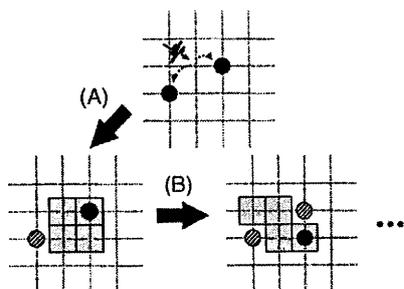


Fig. 2. Iterative procedure in the 2-D lattice. (A) Photogenerated two excitons, for example, are replaced by a mother exciton (black circle) and a frozen one (shaded circle). (B) The shaded four lattice sites in the left part denotes the front. The shaded four lattice sites in the right part is the new front of the next generation.

As the proliferation proceeds, the total number of exciton in the front increases from 1 to 2, as shown in Fig. 2B. At this stage, we reconstruct a new front as schematically shown in the right part of Fig. 2B. The mother exciton is now frozen, and the new exciton becomes a new mother exciton. This new mother inherits the excess energy, which has now somewhat decreased from the initial excess energy, because of the dampings mentioned before. In this reconstruction, the site with the largest exciton density within the front, is taken as the site wherein the new mother resides. We call this reconstruction “generation crossover”. While, the new four sites (new front) of the new generation is chosen by try and error method, so that they will be the most efficiently growing part around the new mother. The total energy in the system is conserved before and after this generation crossover. We iterate this procedure, until we can get a large domain. Thus, using this method, we can numerically calculate the temporal evolution of a large system involving many excitons and phonons. It should be noted that this approximation is valid only when the excitons are rather localized:  $S \gg |T_1|$ .

#### 4. Results and discussion

Fig. 3 shows the exciton domain pattern calculated by using the anisotropic interactions. The shaded circles in Fig. 3A denote the exciton generated just after the early stage, that is, just after the successive excitation by six light pulses with a time interval 100 period. One period is  $2\pi/\omega$ . We can see that this domain has a fractal pattern, and it has an “island”, many “capex” and many “peninsulas” stretched outside of the domain, with a “strait”, “bays” and “gulfs” in between. These characteristics just reflect the anisotropy of the inter-exciton interactions.

While, the black circles in Fig. 3B denote the exciton generated in the retarded stage, that is, about 100,000 periods after the pulse excitation, and this domain pattern is due to the tunneling type slow proliferation. We can see the aforementioned strait, bays and gulfs are now filled up by newly grown excitons, which are denoted by the black circles. Thus, the characteristic pattern is lost by the tunnel-

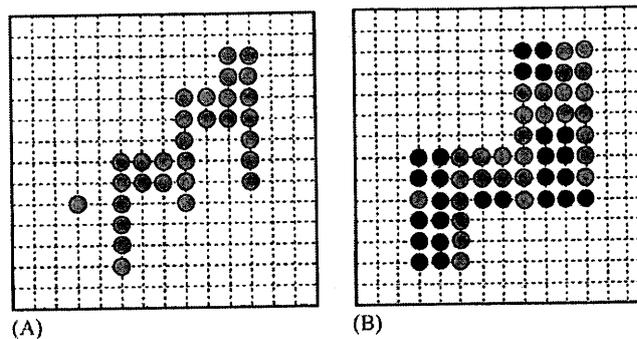


Fig. 3. Domain pattern formed by anisotropic interactions. (A) The early stage. The shaded circles denote the exciton. (B) The retarded stage. The black circles represent the newly grown exciton. The shaded ones are same as in (A).

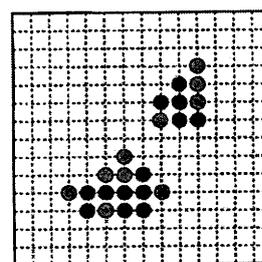


Fig. 4. Domain pattern formed by isotropic interactions. Others are same as that of Fig. 3.

ing process. The pattern peculiar to the anisotropy appears only in the early stage. However, this tunneling process itself is the result of the anisotropy, and the resultant domain has become large enough to be called the PSPT.

Fig. 4 shows a domain pattern calculated by using the isotropic interactions. The calculations are performed under the entirely same conditions as that of previous anisotropic case except for the inter-exciton interaction. In this isotropic case, however, only some small block type patterns are formed, and the PSPT is not successful.

#### 5. Conclusion

We can conclude that the spatial pattern of the exciton domain formed in the early stage, sensitively inherits the spatial anisotropy of inter-exciton interactions. It is also shown that this anisotropy makes the aforementioned tunneling quite efficient, and the proliferation quite successful in the retarded stage, as compared with the case wherein the inter-exciton interaction is isotropic.

#### References

- [1] K. Nasu, P. Huai, H. Mizouchi, J.P.C.M. 13 (2001) R693.
- [2] S. Koshihara, Y. Takahashi, Y. Tokura, T. Luty, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2592.
- [3] Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Uranò, H. Takagi, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 3181.

## Theory of diffracted channeling radiation

R. Yabuki and H. Nitta\*

*Department of Physics, Tokyo Gakugei University, Koganei, Tokyo 184-8501, Japan*

T. Ikeda and Y. H. Ohtsuki

*Department of Physics, Waseda University, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan*

(Received 1 November 2000; published 16 April 2001)

Monochromatic x-ray emission is predicted for MeV channeled electrons/positrons. The mechanism of this radiation is intuitively understood as diffraction of virtual channeling radiation into the direction of the Bragg angles with respect to the electron beam. Our numerical calculations predict that spectral density of the emitted x rays is about ten times larger than that of parametric x-ray radiation.

DOI: 10.1103/PhysRevB.63.174112

PACS number(s): 61.85.+p, 41.60.-m

### I. INTRODUCTION

There is no doubt that making a monochromatic, intense, tunable, as well as compact x-ray source will bring further development to various fields of science, technology, and medicine. At present, channeling radiation (CR) is one of the candidates for such an x-ray source. Indeed, CR up to  $\sim 0.1$  photon per  $e^-$  per sr. has been observed,<sup>1</sup> demonstrating that CR can be used as a practical x-ray source.

Unfortunately, CR has a large continuous background radiation due to incoherent bremsstrahlung. Therefore, we need a monochromator for extraction. Furthermore, since CR is emitted along the electron beam, we need equipment for sweeping out the electrons. This equipment will cause the x-ray generating system based on CR to become rather complex and large.

Recently, a new type of coherent x-ray radiation from crystals, called "parametric x-ray radiation" (PXR), has become a new candidate for the compact x-ray source of the future. In PXR, it is not difficult to extract x rays because they are emitted in the direction satisfying the Bragg conditions. Moreover, the background radiation in PXR is negligibly small.<sup>2</sup> However, the intensity of PXR is about  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  times smaller than that of CR.

Taking into account the advantages in CR and PXR, it is interesting to consider the possible use of the target crystal itself as a monochromator for CR. As is well known, a MeV channeled electron emits CR spontaneously by changing its transverse energy from  $E_{\perp,i}$  to  $E_{\perp,f}$ . Due to the Doppler shift, the frequency of CR emitted in the forward direction becomes  $\omega_{CR} \approx 2\gamma^2\Omega_{if}$ , where  $\gamma$  is the Lorentz factor and  $\Omega_{if} = (E_{\perp,i} - E_{\perp,f})/\hbar$ . Let  $\omega_B$  represent the frequency of photons satisfying the Bragg condition  $\omega_B = c|\mathbf{g}|/(2\sin\theta_B)$ , where  $\mathbf{g}$  is the reciprocal-lattice vector and  $\theta_B$  the Bragg angle. If the condition

$$\omega_{CR} \approx \omega_B \quad (1.1)$$

is satisfied, the CR photon will be diffracted in the crystal. In other words, we have an x-ray emission as a result of diffraction of virtual CR. We call this radiation process "diffracted channeling radiation" (DCR).

CR taking into account diffraction is discussed in Ref. 3 and calculated using a kinematical theory.<sup>4,5</sup> However, neither the absolute value nor the angular distribution has been given. This is because the kinematical theory results in a divergence at the resonance condition of Eq. (1.1).<sup>4,5</sup>

In this paper, we use the dynamical theory for x-ray photons, predicting various properties of DCR. It is shown that, in comparison with PXR, the spectral density of DCR is very large and the width of the angular distribution is very narrow. The peak intensity of DCR is about 10 times larger than that of PXR.

### II. THEORY

#### A. Frequency of diffracted channeling radiation

In this section, we derive the expression for the frequency of DCR from the energy and momentum-conservation equations. When a photon is emitted from a channeled electron, the photon energy  $\hbar\omega$  is given as the difference of the initial and final energy of the electron as

$$E_i - E_f = \hbar\omega, \quad (2.1)$$

where  $E_i \approx E(\mathbf{p}_{\parallel}) + E_{\perp,i}$ ,  $E_f \approx E(\mathbf{p}'_{\parallel}) + E_{\perp,f}$ ,  $E(\mathbf{p}_{\parallel}) = \sqrt{(c\mathbf{p}_{\parallel})^2 + m^2c^4}$ , and  $\mathbf{p}_{\parallel}$  is the momentum along the channel. The momentum is conserved only in the direction parallel to the channel

$$\mathbf{p}_{\parallel} - \mathbf{p}'_{\parallel} = \hbar(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}), \quad (2.2)$$

because the transverse state of the channeled electron is bound. From Eqs. (2.1) and (2.2), under the condition satisfying  $\hbar\omega \ll E_i, E_f$ , we obtain

$$\omega = \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}_{\parallel} + \Omega_{if}}{1 - \beta_{\parallel}^* \cos\Theta}, \quad (2.3)$$

where  $\omega = c^*|\mathbf{k}|$ ,  $\mathbf{k}$  is the wave vector of the photon,  $c^* = c/\sqrt{\epsilon_0}$ ,  $\epsilon_0$  is the average dielectric constant,  $\beta_{\parallel}^* = v_{\parallel}/c^*$ ,  $v_{\parallel}$  the velocity of the electron along the channel, and  $\Theta$  the observation angle.

If  $\Omega_{if} = 0$ , Eq. (2.3) reduces to the well-known formula for the frequency of PXR<sup>6</sup>

$$\omega = \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{v}_{\parallel}}{1 - \beta_{\parallel} \cos \Theta}. \quad (2.4)$$

On the other hand, if  $\mathbf{g}=0$ , then Eq. (2.3) reduces to the expression of the CR frequency:<sup>8,16</sup>

$$\omega = \frac{\Omega_{if}}{1 - \beta_{\parallel}^* \cos \Theta}. \quad (2.5)$$

It should be noted that the approximated expression  $\omega \approx 2\gamma^2\Omega_{if}$  at the forward direction is modified to

$$\omega \approx \frac{2\Omega_{if}}{\gamma^{-2} + |\chi_0(\omega)|}, \quad (2.6)$$

if  $\sqrt{|\chi_0(\omega)|} \sim 1/\gamma$  is satisfied.<sup>16</sup> Equation (2.3) may be considered as a unified expression for the frequencies of CR, PXR, and DCR.

It is worthwhile to mention that Eq. (2.3) is not only held for the bound-bound transitions but also for the free-free and free-bound transitions. For example, let us consider the free-free transitions. As shown by Andersen<sup>7</sup> and in Ref. 8, in this case we may expect coherent bremsstrahlung for  $\mathbf{g}=0$ . Correspondingly, for  $\mathbf{g} \neq 0$ , we may have "diffracted coherent bremsstrahlung."<sup>9</sup> We will not discuss further this possibility but concentrate on DCR from now on.

### B. Radiation processes and their matrix elements

In this section we derive the radiation probability for DCR. We start with the Fermi golden rule,

$$w_{IF} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle F|H_{int}|I\rangle|^2 \rho_F, \quad (2.7)$$

where  $I$  and  $F$  represent the initial and final states of the system as a whole, respectively, and  $\rho_F$  the density of the final state.

For simplicity, from now on we consider planar channeling of electrons. In our case, the effect of spin is negligibly small.<sup>6</sup> Then the Hamiltonian for the interaction between the channeled electron and the photon field may be given by

$$H_{int} = -\frac{e}{\gamma mc} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \quad (2.8)$$

where  $\hat{\mathbf{p}}$  is the momentum operator. The photon field  $\mathbf{A}$  is given in a form of the Bloch wave (see the appendix)

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{A}_{\mathbf{g}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}] + \text{c.c.} \quad (2.9)$$

The wave function for the planar-channeled electron is given as<sup>16</sup>

$$\psi^{(s)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L_x L_z}} \varphi_n(y) e^{i\mathbf{p}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel} / \hbar}, \quad (2.10)$$

where  $s=(n, \mathbf{p})$  and  $L_x$  and  $L_z$  are the normalization constants. The factor  $\exp(i\mathbf{p}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel} / \hbar) / \sqrt{L_x L_z}$  describes the free

state along the channel and  $\varphi_n(y)$  the transverse state obtained as a solution of the transverse Schrödinger equation

$$\left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\perp}^2}{2\gamma m} + V(y) \right] \varphi_n(y) = E_{\perp, n} \varphi_n(y). \quad (2.11)$$

Since the Lindhard continuum potential  $V(y)$  is periodic,  $\varphi_n(y)$  is written in the form of the Bloch wave

$$\varphi_n(y) = \frac{1}{\sqrt{L_y}} \sum_G C_G^{(n)}(p_y) \exp[i(p_y / \hbar + G)y], \quad (2.12)$$

where  $G$  is the reciprocal-lattice vector associated with the channel planes.

Using Eqs. (2.9) and (2.10), the matrix element may be decomposed into two parts:

$$\begin{aligned} & \langle F|H_{int}|I\rangle \\ &= -\langle \varphi_f, \mathbf{p}_{\parallel}' | \frac{e}{\gamma mc} [\mathbf{A}_0^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \cdot \hat{\mathbf{p}} | \varphi_i, \mathbf{p}_{\parallel} \rangle \\ & \quad - \langle \varphi_f, \mathbf{p}_{\parallel}' | \frac{e}{\gamma mc} \sum_{\mathbf{g}(\neq 0)} \{\mathbf{A}_{\mathbf{g}}^* \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}]\} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \varphi_i, \mathbf{p}_{\parallel} \rangle \\ & \equiv M_0^{(if)} + \sum_{\mathbf{g}(\neq 0)} M_{\mathbf{g}}^{(if)}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

The term  $M_0^{(if)}$  corresponds to the emission of a photon without changing the transverse state (i.e., the *intranband transition*). Only the momentum along the channel changes in this case because the transverse state is bound. As we have  $\mathbf{g}=0$  and  $\Omega_{ii}=0$  for this transition, Eq. (2.3) reduces to the Čerenkov condition  $1 - \beta_{\parallel}^* \cos \Theta = 0$ . Therefore,  $M_0^{(if)}$  represents the Čerenkov radiation under the channeling condition. Of course, as x rays do not satisfy the Čerenkov condition,  $M_0^{(if)}$  does not contribute in our problem.

For the condition  $i \neq f$ ,  $M_0^{(if)}$  represents the normal CR. In a strict sense, a certain effect of diffraction may take place because in the two-wave approximation (see the appendix),  $\mathbf{A}_0$  has a form of the superposition of two plane waves on the slightly different energy branches. However, since the difference of the energies is of the order of  $|\chi_{\mathbf{g}}| \sim 10^{-4} - 10^{-6}$  this dynamical effect on CR may be usually neglected.

The second term in Eq. (2.13),  $M_{\mathbf{g}}^{(if)}$ , represents the emission of a diffracted photon. The matrix element  $M_{\mathbf{g}}^{(if)}$ , where the transition of the channeled electron is *intranband*, gives PXR under channeling conditions (PXRC). PXRC is different from the normal PXR in that its matrix element includes the form factor of channeling states. Numerically however, as we will discuss in Sec. III, the difference between PXRC and PXR is rather small.

The matrix element  $M_{\mathbf{g}}^{(if)}$  ( $i \neq f$ ), which is of our present interest, represents the emission of a diffracted photon due to the *interband transition* between the transverse states (DCR). In the next section, we derive the radiation probability of DCR and PXRC by calculating  $M_{\mathbf{g}}^{(if)}$  in more detail.

## C. Analytical expression of PXR and DCR

From Eqs. (2.8), (2.10), and (2.13), we obtain the matrix element for the emission of a diffracted photon

$$M_{-\mathbf{g}}^{(if)} = -\left(\frac{e}{c}\right) \left[ (\mathbf{A}_{-\mathbf{g}}^* \cdot \mathbf{v}_{\parallel}) \langle \varphi_f | e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{g})_y y} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{\gamma m} (\mathbf{A}_{-\mathbf{g}}^*)_y \langle \varphi_f | e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{g})_y y} \hat{p}_y | \varphi_i \rangle \right] \times \delta(\mathbf{p}_{\parallel} - \mathbf{p}'_{\parallel} | \hbar \mathbf{k}_{-\mathbf{g}\parallel}), \quad (2.14)$$

where  $\hat{p}_y = -i\hbar(d/dy)$ ,  $(\mathbf{A}_{-\mathbf{g}}^*)_y$  and  $(\mathbf{k}-\mathbf{g})_y$  are the  $y$  components of  $\mathbf{A}_{-\mathbf{g}}^*$  and  $\mathbf{k}-\mathbf{g}$ , respectively, and  $\delta(A|B)$  the Kronecker delta. Using the relation  $(-i\hbar/\gamma m)\hat{p}_y = [\hat{H}_y, y]$ , Eq. (2.14) is rewritten as

$$M_{-\mathbf{g}}^{(if)} = -\left(\frac{e}{c}\right) \left[ (\mathbf{A}_{-\mathbf{g}}^* \cdot \mathbf{v}_{\parallel}) \langle \varphi_f | e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{g})_y y} | \varphi_i \rangle + i(\mathbf{A}_{-\mathbf{g}}^*)_y \Omega_{if} \langle \varphi_f | y | \varphi_i \rangle \right] \delta(\mathbf{p}_{\parallel} - \mathbf{p}'_{\parallel} | \hbar \mathbf{k}_{-\mathbf{g}\parallel}). \quad (2.15)$$

As mentioned in Sec. II B, Eq. (2.15) includes two types of transitions: the intraband transition ( $i=f$ ) and the interband transition ( $i \neq f$ ).

First, we consider the intraband transition. From Eq. (2.15), we obtain

$$M_{-\mathbf{g}}^{(ii)} = -\left(\frac{e}{c}\right) (\mathbf{A}_{-\mathbf{g}}^* \cdot \mathbf{v}_{\parallel}) F_{ii}[(\mathbf{k}-\mathbf{g})_y] \delta(\mathbf{p}_{\parallel} - \mathbf{p}'_{\parallel} | \hbar \mathbf{k}_{-\mathbf{g}\parallel}), \quad (2.16)$$

where

$$F_{ii}(q) = \langle \varphi_i | e^{-iqy} | \varphi_i \rangle \quad (2.17)$$

is the form factor for the channeling state that represents the effect of channeling on PXR. If we substitute  $\varphi_i$  by the plane wave  $\exp(ip_y y/\hbar)/\sqrt{L_y}$ , the form factor becomes the Kronecker delta  $\delta(p_y - p'_y | \hbar q)$ .<sup>10</sup> In this case, Eq. (2.16) reduces to the ordinary PXR matrix element<sup>6</sup> and within the two-wave approximation, we obtain the dynamical expression of the radiation probability of PXR per unit length after summing up the final momentum of the channeled electron<sup>11,12</sup>

$$\left(\frac{dN}{d\theta_x d\theta_y dz}\right)_{PXR} = \frac{\alpha \omega_B}{4\pi c \sin^2 \theta_B} \times \left( \frac{\theta_x^2}{4(1+W_{v\parallel}^2)} + \frac{\theta_y^2}{4(1+W_{v\perp}^2)} \right), \quad (2.18)$$

where

$$W_{v\sigma} \equiv \frac{1}{2|\chi_g|P_\sigma} \left[ \theta_x^2 + \theta_y^2 + \theta_{kin}^2 - \frac{|\chi_g|^2 P_\sigma^2}{\theta_x^2 + \theta_y^2 + \theta_{kin}^2} \right], \quad (\sigma = \parallel, \perp). \quad (2.19) \quad \text{and}$$

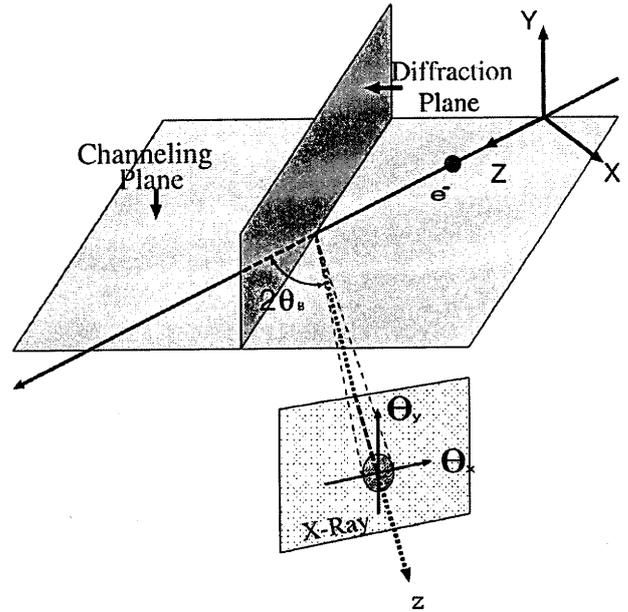


FIG. 1. Geometry of our system. The relativistic electron travels along the  $Z$  axis. The channel planes are parallel to the  $XZ$  plane. The  $\theta_x, \theta_y$  coordinates are also introduced to represent the angular distribution of the emitted photons. The  $Z$  axis indicates the direction satisfying the Bragg condition with respect to the beam direction. The diffraction plane is perpendicular to the channeling plane.

$\theta_x$  and  $\theta_y$  are the angles of emission measured from the direction satisfying the Bragg condition (see Fig. 1), and  $\theta_{kin}^2 = \gamma^{-2} + |\chi_0|^2$ .<sup>13</sup> In the above calculation, we have assumed that  $\theta_{x,y} \ll 1$  is satisfied.

Next, we consider the interband transition corresponding to DCR. Using the dipole approximation  $e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{g})_y y} \approx 1 - i(\mathbf{k}-\mathbf{g})_y y$  to Eq. (2.15), we obtain

$$M_{-\mathbf{g}}^{(if)} = \left(\frac{e}{c}\right) \langle \varphi_f | y | \varphi_i \rangle [i(\mathbf{k}-\mathbf{g})_y (\mathbf{A}_{-\mathbf{g}}^* \cdot \mathbf{v}_{\parallel}) + i(\mathbf{A}_{-\mathbf{g}}^*)_y \Omega_{if}] \times \delta(\mathbf{p}_{\parallel} - \mathbf{p}'_{\parallel} | \hbar \mathbf{k}_{-\mathbf{g}\parallel}). \quad (2.20)$$

Using Eq. (2.20), the radiation probability of DCR per unit length is obtained as

$$\left(\frac{dN}{d\theta_x d\theta_y dz}\right)_{DCR} = \frac{\alpha \omega_B^3 y_{if}^2}{4\pi c^3 \sin^2 \theta_B} \times \left( \frac{\theta_x^2 \theta_y^2}{4(1+W_{\parallel}^2)} + \frac{\left(\theta_y^2 - \frac{\Omega_{if}}{\omega_B}\right)^2}{4(1+W_{\perp}^2)} \right), \quad (2.21)$$

where  $\alpha$  is the fine-structure constant  $y_{if} = \langle \varphi_f | y | \varphi_i \rangle$ ,

$$W_\sigma = \frac{1}{2|\chi_g|P_\sigma} \left[ R - \frac{|\chi_g|^2 P_\sigma^2}{R} \right], \quad (2.22)$$

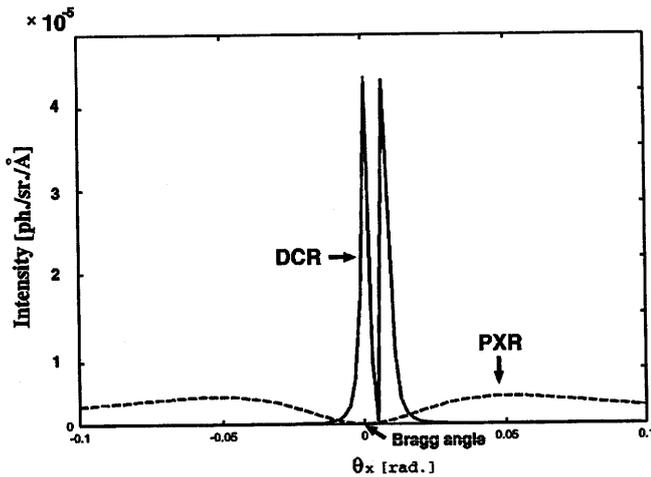


FIG. 2. Angular distribution of the intensity of DCR and PXR emitted by a 10-MeV electron channeled along the Si(110) plane. The diffraction plane is Si(1 $\bar{1}$ 1). The resonant condition is satisfied by the 1 $\rightarrow$ 0 transition.

$$R = \left[ \theta_x - \left( \frac{\Omega_{if}}{\omega_B} \right) \cot \theta_B \right]^2 + \theta_y^2 + \theta_{kin}^2 - 2 \left( \frac{\Omega_{if}}{\omega_B} \right). \quad (2.23)$$

$W_\sigma$  corresponds to “the resonance error” in the theory of dynamical diffraction<sup>14,15</sup> (also, see the appendix). In the next section, we discuss various properties of DCR in more detail by performing numerical calculations.

### III. NUMERICAL RESULTS AND DISCUSSION

First of all, we note that an experimental condition for observing DCR is not as simple as that for PXR because the resonant condition depends on both the observation angle and the energy of the channeled electron.

As a typical example, we calculate the intensity of DCR for 8–20-MeV electrons channeled along the Si(110) plane. The incident angle to the channel plane is tilted 0.02° for obtaining enough population into the excited state  $i=1$ . The energy of the channeled electron is chosen so that the strongest CR peak appears in the x-ray energy region. From Eqs. (1.1) and (2.3), for the 1 $\rightarrow$ 0 transition of a 10-MeV channeled electron, we obtain  $\hbar\omega_B = 7.1$  keV for the (111) plane diffraction satisfying the resonant condition at the observation angle  $\Theta = 2\theta_B = 32.2^\circ$ . The channeling states have been obtained by the many-beam calculations. For  $V(y)$ , we have used the thermally averaged Doyle-Turner potential<sup>8,16</sup> at  $T = 300$  K.

In Fig. 2, we show a typical angular distribution of DCR. For comparison, the angular distribution of PXR is shown. The peak intensity of DCR is ten times stronger than that of PXR. In other numerical calculations, we have obtained up to a  $10^2$  enhancement at higher incident energies. The angular width of DCR is much narrower than that of PXR. This is because the width of PXR is of the order of  $\theta_{kin}$  whereas for DCR it is of the order of  $\sqrt{|\chi_g|}$ , and  $\theta_{kin} \gg \sqrt{|\chi_g|}$  is satisfied for MeV electrons.

Figure 3 shows the incident energy dependence of DCR. Below a certain energy, DCR is suddenly suppressed. This

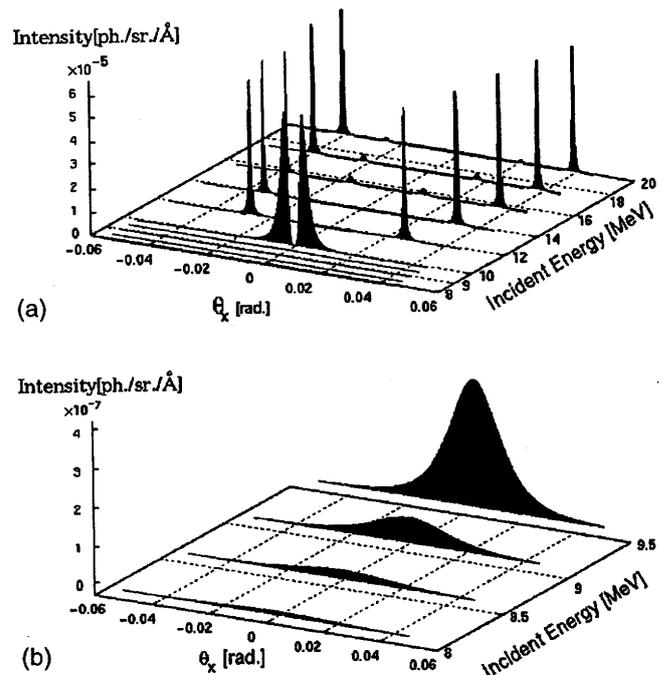


FIG. 3. (a) Angular distribution of DCR as a function of the incident energy. Other parameters are same as in Fig. 2. (b) The same as (a) but for lower energy. As the energy decreases below the threshold energy [Eq. (3.4)], DCR is suppressed very rapidly.

behavior is understood in terms of the energy dependence of the resonance error  $W_\sigma$ . Regarding  $W_\sigma$  as a function of  $\theta_x$ , the solution of the equation  $W_\sigma = 0$  is given by

$$\theta_x = \cot \theta_B \left( \frac{\Omega_{if}}{\omega_B} \right) \pm \sqrt{D}, \quad (3.1)$$

where

$$D = 2 \left( \frac{\Omega_{if}}{\omega_B} \right) - \frac{1}{\gamma^2} - |\chi_0| - \theta_y^2 \pm |\chi_g| P_\sigma. \quad (3.2)$$

When the condition  $D < 0$  is satisfied, we have  $W_\sigma > 0$  for all  $\theta_x$ . Under this condition DCR is suppressed because, as one can see from Eq. (2.21), DCR becomes significant only at a certain narrow region of  $\theta_x$  where  $W_\sigma \approx 0$  is satisfied. On the other hand, when  $D \geq 0$  is satisfied, two sharp DCR peaks arise at  $\theta_x$  satisfying Eq. (3.1) for the 1 $\rightarrow$ 0 transition. Each peak actually has a fine structure of the double peak similar to Fig. 2 because it has two maxima at the angles satisfying Eq. (3.1) while minima at

$$\theta_x = \cot \theta_B \left( \frac{\Omega_{if}}{\omega_B} \right) \pm \sqrt{2 \left( \frac{\Omega_{if}}{\omega_B} \right) - \frac{1}{\gamma^2} - |\chi_0| - \theta_y^2}, \quad (3.3)$$

which corresponds to the angles for  $W_\sigma \rightarrow \infty$ . The small peaks appearing at  $E > 16$  MeV are associated with the 2 $\rightarrow$ 1 transitions. Other transitions, e.g., 3 $\rightarrow$ 2, are too small to be seen.

The above discussion suggests that we may introduce the threshold energy for observing DCR by

$$\gamma_{th} = \left[ 2 \left( \frac{\Omega_{if}}{\omega_B} \right) - |\chi_0| + |\chi_g| \right]^{-1/2}. \quad (3.4)$$

Neglecting the weaker dependence of  $\Omega_{if}$  on  $\gamma$ , one may predict that a necessary condition for observing DCR is  $\gamma > \gamma_{th}$ . It would be worthwhile to mention that if both  $|\chi_0|$  and  $|\chi_g|$  are neglected, Eq. (3.4) recovers the "resonant condition" Eq. (1.1).

Finally, we consider PXRC. As mentioned in the previous section, the matrix element of PXRC, Eq. (2.16), differs from that of PXR in that it includes the form factor  $F_{ii}[(\mathbf{k} - \mathbf{g})_y]$ . The correction is very small for x rays. To see this, for simplicity, we assume that the diffraction plane is parallel to the  $\theta_y$  axis ( $\mathbf{g}_y = 0$ ). Since the angular distribution of PXRC has a width of the order of  $1/\gamma$ , it is similar to that of PXR. Thus we have  $k_y \approx k \theta_y \approx k/\gamma$ . In this case we may approximate that  $\exp(-ik_y y) \sim 1 - ik_y y - (k_y y)^2$  and the form factor may be expanded as

$$F_{ii}(k_y) \sim F_{ii}(0) - \frac{k_y^2}{2} \langle \varphi_i | y^2 | \varphi_i \rangle \quad (3.5)$$

for the emission of x rays satisfying  $k \sim d^{-1}$ , where  $d$  is the lattice constant. From Eq. (3.5), we may conclude that the difference between PXR and PXRC is small because the contribution from the second term is less than of the order of  $\gamma^{-2} \ll 1$ . Indeed, our numerical calculation for 10-MeV electrons indicates that the second term in Eq. (3.5) is about  $10^2$  times smaller than the first term.

So far, we have neglected the inelastic collisions. In fact, a channeled electron is scattered by thermally displaced target atoms, target electrons, impurities, dislocations, etc. Due to the inelastic scattering the transverse state  $\varphi_i$  becomes unstable, having a finite lifetime  $\tau_i$ . As is well known, this causes the linewidth in channeling radiation. DCR will be also affected by the inelastic scattering. One possible way to take into account the effect of channeling lifetime is to use simple exponentially decaying states<sup>16</sup>

$$\phi_i(y, t) = \varphi_i(y) e^{-t/2\tau_i}. \quad (3.6)$$

It should be noted, however, that this model will overestimate the effect especially for a thick target because rechanneling is not negligible at all. For detailed quantitative calculations, therefore, we should consider the population dynamics by using a master equation,<sup>16</sup> which is outside the scope of our present paper.

#### IV. CONCLUSIONS

In this paper we have considered the effect of diffraction on channeling radiation from relativistic electrons. We have derived the frequency condition of the diffracted channeling radiation (DCR), which includes that of PXR and CR as special conditions. We have shown that PXR emitted by channeled electrons occurs as the intraband transition in the quantum transverse states whereas DCR occurs as the interband transition.

The numerical calculations for 10-MeV channeled electrons along Si(110) planes have shown that DCR intensity is about ten times stronger and the angular distribution is much

narrower than that of PXR. It should be noted that as the incident energy increases, the peak intensity ratio of DCR to PXR becomes larger, while the width of the DCR angular distribution becomes narrower.

It has also been shown that the incident energy dependence of DCR has a certain threshold. These properties of DCR will be helpful in discriminating between DCR and PXR experimentally. To observe DCR, the energy of channeled electrons should be in the quantum channeling region, i.e., typically  $\approx 20$  MeV for planar channeling and  $\approx 10$  MeV for axial channeling so that the principal CR is emitted at x-ray energies. In this paper we have considered DCR from planar-channeled electrons only, but it is straightforward to extend our theory to the case of axially channeled electrons as well as planar-channeled positrons.

#### ACKNOWLEDGMENT

One of the authors (H.N.) is grateful to Professor Yuri Pivovarov for stimulating discussions.

#### APPENDIX: DYNAMICAL DIFFRACTION OF X RAYS

The Maxwell equations describing the electromagnetic wave  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  inside a crystal are given as

$$\text{div}[\varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{A}(\mathbf{r})] = 0, \quad (A1)$$

$$\text{rot rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0. \quad (A2)$$

Since the crystal has a periodic structure, the local dielectric function  $\varepsilon(\mathbf{r})$  is also periodic. Therefore, we may expand it into the Fourier series as

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 + \varepsilon'(\mathbf{r}), \quad (A3)$$

$$\varepsilon'(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}(\neq 0)} \chi_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}, \quad (A4)$$

$$\chi_{\mathbf{g}} = - \frac{4\pi e^2}{m\omega^2} \rho_{\mathbf{g}}, \quad (A5)$$

where  $\varepsilon_0 = 1 + \chi_0$  is the mean dielectric constant,  $\chi_{\mathbf{g}}$  the Fourier component of the local electric susceptibility, and  $\rho_{\mathbf{g}}$  the Fourier component of the electron density. According to the Bloch theorem, the wave function  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  as a solution of Eqs. (A1) and (A2) becomes the Bloch wave

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{A}_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k}_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{r}} + \text{c.c.} \quad (A6)$$

Substituting Eqs. (A3)–(A6) for Eqs. (A1) and (A2), we obtain the fundamental equation of diffraction

$$\left[ \frac{k_{\mathbf{g}}^2}{K_0^2} - 1 - \chi_0 \right] \mathbf{A}_{\mathbf{g}} = \sum_{\mathbf{h}(\neq \mathbf{g})} \chi_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} \mathbf{A}_{\mathbf{h}}, \quad (A7)$$

where  $K_0 = \omega/c$ .

When the Bragg condition associated with a reciprocal lattice vector  $\mathbf{g}$  is satisfied, we may expect that the condition

$|A_h| \ll |A_0|, |A_g|$  holds for  $h \neq 0, g$ . In this case we may use the two-wave approximation

$$A(\mathbf{r}) \approx A_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + A_g e^{i\mathbf{k}_g \cdot \mathbf{r}}. \quad (\text{A8})$$

Then, from Eq. (A7), we obtain the two coupled equations

$$\left[ \frac{k_0^2}{K_0^2} - 1 - \chi_0 \right] A_0 - \chi_{-g} A_g = 0, \quad (\text{A9})$$

$$\left[ \frac{k_g^2}{K_0^2} - 1 - \chi_0 \right] A_g - \chi_g A_0 = 0. \quad (\text{A10})$$

By introducing the polarization vector  $\mathbf{e}_{h\sigma}$ ,  $A_h$  ( $h=0, g$ ) is rewritten as

$$A_h = \sum_{\sigma=\parallel, \perp} \mathbf{e}_{h\sigma} A_{h\sigma}, \quad (\text{A11})$$

where  $\mathbf{e}_{h\sigma}$  is the polarization vector, and  $\parallel$  and  $\perp$  indicate the polarization direction parallel and perpendicular to the diffraction plane (i.e., the plane including both  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}_g$ ), respectively. For further simplicity, let us define  $\xi_h$  and  $P_\sigma$  as follows:

$$2\xi_h = \frac{k_h^2}{K_0^2} - 1 - \chi_0, \quad (\text{A12})$$

$$P_\sigma = \begin{cases} \mathbf{e}_{0\perp} \cdot \mathbf{e}_{h\perp} = 1 & (\text{for } \sigma = \perp) \\ \mathbf{e}_{0\parallel} \cdot \mathbf{e}_{h\parallel} = \cos(2\theta_B) & (\text{for } \sigma = \parallel) \end{cases}. \quad (\text{A13})$$

Using Eqs. (A11)–(A13), Eqs. (A9) and (A10) may be rewritten in the form of the matrix equation

$$\begin{pmatrix} 2\xi_0 & -\chi_{-g} P_\sigma \\ -\chi_g P_\sigma & 2\xi_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{0\sigma} \\ A_{g\sigma} \end{pmatrix} = 0. \quad (\text{A14})$$

Equation (A14) has nontrivial solutions only if the determinant of the matrix satisfies

$$4\xi_0 \xi_g - |\chi_g|^2 P_\sigma^2 = 0. \quad (\text{A15})$$

Under this condition, from Eq. (A14) we obtain the following relation between  $A_{g\sigma}$  and  $A_{0\sigma}$ :

$$A_{g\sigma} = \frac{2\xi_0}{\chi_{-g} P_\sigma} A_{0\sigma} = \frac{\chi_g P_\sigma}{2\xi_g} A_{0\sigma}. \quad (\text{A16})$$

For describing the dynamical effect, it is convenient to introduce the "resonance error"  $W_\sigma$  defined by

$$W_\sigma = \frac{k_g^2 - k_0^2}{2K_0^2 |\chi_g| P_\sigma}. \quad (\text{A17})$$

Using  $W_\sigma$ ,  $\xi_0$  and  $\xi_g$  as the solutions of Eq. (A15) are given by

$$\xi_0^{(\pm)} = \frac{1}{2} |\chi_g| P_\sigma (-W_\sigma \pm \sqrt{1 + W_\sigma^2}), \quad (\text{A18})$$

$$\xi_g^{(\pm)} = \frac{1}{2} |\chi_g| P_\sigma (W_\sigma \pm \sqrt{1 + W_\sigma^2}). \quad (\text{A19})$$

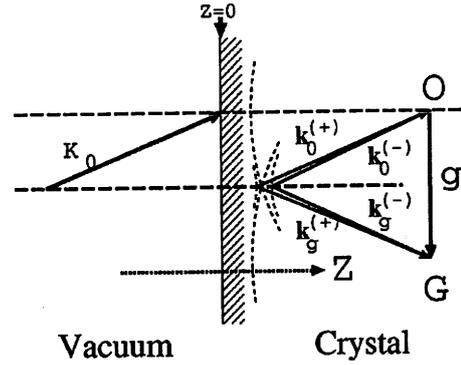


FIG. 4. The boundary condition for the x-ray incident on a crystal near the Bragg condition (the Laue case). Inside the crystal, x rays are excited onto the two branches (+) and (−) due to the dynamical effect.  $\mathbf{k}_0^{(\pm)}$  and  $\mathbf{k}_g^{(\pm)}$  represent the primary waves and the diffracted waves, respectively.

Next, we consider the boundary condition that determines the amplitude of the internal field excited by the external field. The external field is written as

$$A_\sigma^{(0)}(\mathbf{r}) = A_{0\sigma}^{(0)} \mathbf{e}_{0\sigma} e^{i\mathbf{k}_0^{(0)} \cdot \mathbf{r}} + \text{c.c.}, \quad (\text{A20})$$

while the internal field as

$$A_\sigma(\mathbf{r}) = A_{0\sigma}^{(+)} \mathbf{e}_{0\sigma} e^{i\mathbf{k}_0^{(+)} \cdot \mathbf{r}} + A_{0\sigma}^{(-)} \mathbf{e}_{0\sigma} e^{i\mathbf{k}_0^{(-)} \cdot \mathbf{r}} + A_{g\sigma}^{(+)} \mathbf{e}_{g\sigma} e^{i\mathbf{k}_g^{(+)} \cdot \mathbf{r}} + A_{g\sigma}^{(-)} \mathbf{e}_{g\sigma} e^{i\mathbf{k}_g^{(-)} \cdot \mathbf{r}} + \text{c.c.}, \quad (\text{A21})$$

where we have approximated the direction of the polarization vectors as  $\mathbf{e}_{g\parallel}^{(+)} \approx \mathbf{e}_{g\parallel}^{(-)}$  because the difference is of the order of  $|\chi_g|$ . In the above, (+) and (−) imply the wave on the upper branch and on the lower branch, respectively. The relation between the external field and the internal field is schematically shown in Fig. 4. At the surface ( $z=0$ ). Since the  $g$  wave appears only inside the crystal, the boundary condition may be given as

$$A_{0\sigma}^{(0)} = A_{0\sigma}^{(+)} + A_{0\sigma}^{(-)}, \quad (\text{A22})$$

$$0 = A_{g\sigma}^{(+)} + A_{g\sigma}^{(-)}. \quad (\text{A23})$$

Then, from Eqs. (A16), (A22), and (A23), each component of the internal field is expressed by the external field. Using  $W_\sigma$ , we obtain

$$A_{0\sigma}^{(+)} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{W_\sigma}{\sqrt{1 + W_\sigma^2}} \right) A_{0\sigma}^{(0)}, \quad (\text{A24})$$

$$A_{0\sigma}^{(-)} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{W_\sigma}{\sqrt{1 + W_\sigma^2}} \right) A_{0\sigma}^{(0)}, \quad (\text{A25})$$

$$A_{g\sigma}^{(+)} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + W_\sigma^2}} A_{0\sigma}^{(0)}, \quad (\text{A26})$$

$$A_{g\sigma}^{(-)} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{1+W_{\sigma}^2}} A_{0\sigma}^{(0)}. \quad (\text{A27})$$

These expressions have been used for the calculations of  $A_g$  appearing in Sec. II C. For obtaining the field corresponding to the emitted photon, the reciprocity theorem has been applied.<sup>17</sup>

\*Corresponding author.

<sup>1</sup>U. Nething, M. Galemann, H. Genz, M. Höfer, P. Hoffmann-Stascheck, J. Hormes, A. Richter, and J.P.F. Sellschop, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2411 (1994).

<sup>2</sup>H. Nitta, in *New Perspectives on Problems in Classical and Quantum Physics, Part I: Radiation and Solid State Physics, Nuclear and High Energy Physics, Mathematical Physics*, edited by P. P. Delsanto and A. W. Sáenz (Gordon and Breach, New York, 1998), p. 175.

<sup>3</sup>V.G. Baryshevsky and I.Ya. Dubovskaya, *J. Phys. C* **16**, 3663 (1983).

<sup>4</sup>T. Ikeda, Y. Matsuda, H. Nitta, and Y. H. Ohtsuki, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **115**, 380 (1996). It should be noted that, in Refs. 4 and 5, we had used the term "PXRC" for DCR. We made the change for the purpose of distinguishing the interband process from the intraband one.

<sup>5</sup>Y. Matsuda, T. Ikeda, H. Nitta, and Y. H. Ohtsuki, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **115**, 396 (1996).

<sup>6</sup>H. Nitta, *Phys. Lett. A* **158**, 270 (1991).

<sup>7</sup>J. U. Andersen, *Nucl. Instrum. Methods* **170**, 1 (1980).

<sup>8</sup>A. W. Sáenz and H. Überall, *Coherent Radiation Sources*

(Springer-Verlag, New York, 1985).

<sup>9</sup>For suggesting the term "diffracted coherent bremsstrahlung," we would like to thank an anonymous referee.

<sup>10</sup>Using Eq. (2.12) we may rewrite the form factor as  $F_{ii}(q) = \sum_{G,G'} C_{G'}(p'_y) * C_G(p_y) \delta[p_y - p'_y | \hbar(q + G - G')]$ . In the plane-wave limit, we have  $C_G(p_y) = \delta(G|0)$ .

<sup>11</sup>H. Nitta, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **115**, 401 (1996).

<sup>12</sup>H. Nitta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3462 (2000).

<sup>13</sup>Equation (2.18) may be rewritten in a somewhat simpler expression, see Ref. 12. Here we use this expression with the "resonance error"  $W$  for emphasizing the relation with the formulas conventionally used in the dynamical theory of diffraction.

<sup>14</sup>Y. H. Ohtsuki, *Charged Beam Interaction with Solids* (Taylor & Francis, London, 1983).

<sup>15</sup>Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals* (Springer-Verlag, New York, 1977).

<sup>16</sup>J. U. Andersen, E. Bonderup, E. Laegsgaard, and A. H. Sorensen, *Phys. Scr.* **28**, 303 (1983).

<sup>17</sup>P. Rullhusen, X. Artru, and P. Dhez, *Novel Radiation Sources Using Relativistic Electrons* (World Scientific, Singapore, 1998).