

固体の光吸収スペクトルにおける
局所性とバンド性

東大 物性研 豊沢 豊

§1. 序

原子内電子の光によるイオン化, 原子核反応などにおいて, その過程の起る確率又は断面積を入射粒子のエネルギー E の関数と考えると, 各 channel reaction の断面積はそれぞれの閾値 E_t から急に立ち上る。これは, 放出される自由粒子のエネルギーを $\varepsilon (\propto k^2, k$ は波数) とするとき, その状態密度:

$$\propto k^2 dk \propto \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (\varepsilon > 0)$$

が, 2 の channel reaction の終状態の状態密度に反映されるからである。従って断面積は $\sqrt{\varepsilon} \propto \sqrt{E - E_t}$ に比例して立ち上りを示すことが期待されるが, これは放出粒子と残留粒子との間に相互作用がないときだけ成立するのである。相互作用があるときはこの特異性が一般に変形する。この知ら

れている。

所以、固体内電子の場合には、有限長の(三つの)基本ベクトルを周期とする周期的ポテンシャル場の中を運動するため、そのエネルギー $\epsilon(k)$ は波数長の周期関数となり(いわゆるエネルギー帯又はバンドを形成する)、以下のようになるには極小、極大、鞍^点 ~~鞍点~~ 等の4種の臨界値(極小のみを意味する閾値の代りにこの呼稱を用いる)があらわれる。外から何かの粒子を入射させて固体内電子を励起するとき、その過程の断面積は、入射粒子のエネルギーの関数として、これらの臨界値に対応する点の特異性を示すであろう。その際、励起された電子と残された正孔との間の引力のため、これらの特異性は変形を受ける。さてこの引力は、電子正孔間の束縛状態(エキシトン)又は準束縛状態の原因ともなるが、これらの状態は、結晶内の局所的原子配列を反映した、一種の局所的励起とみられる。従って断面積スペクトルは、バンド性を反映した変形特異点と局所性を反映したピークとがあらわれ、その間には当然密接な相関がある筈である。

ここからは、固体内電子の光吸収スペクトルを主題として、バンド性と局所性の共存という観点から、特異性とその変形の問題をとりあげてみよう。

§2. 吸収係数

入射光子のエネルギー E の関数として、光吸収係数は

$$(1) \quad I(E) = \sum_j \delta(E - \epsilon_j) |(\Psi_g | \sum_i P_i | \Psi_j)|^2$$

で與えられる。ここで Ψ_g, Ψ_j は巨視的結晶内の N 電子系の基底及び励起状態、 ϵ_j は励起エネルギー、 P_i は電子の双極子能率演算子である。

電子・正孔内の相互作用を無視すれば、 ϵ_j は電子の充滿したバンド ν から空いたバンド c へ、波数 k を保存して (まづ波数は極めて小さく無視できる) 電子を励起するに要するエネルギーである:

$$(2) \quad \epsilon_j = \epsilon(k) \equiv \epsilon_c(k) - \epsilon_v(k) \quad (j \equiv (c, \nu, k))$$

ここで $\epsilon_c(k)$ 及び $\epsilon_v(k)$ は、各バンドのエネルギーを k の関数としてあらわしたもので、両者とも、従って又 $\epsilon(k)$ も、 k の周期関数である。さて (c, ν) の組を指定したとき、 $\epsilon(k)$ は極小点 (M_0)、第一種の鞍部点 (M_1 , 一つの主軸方向に於いて極大)、第二種の鞍部点 (M_2 , 二つの主軸方向に於いて極大)、極大点 (M_3) の4種の停留点が存在する。終状態の状態密度

$$(3) \quad D(E) \equiv \sum_k \delta(E - \epsilon(k))$$

は、これらの停留値(又は臨界エネルギー) E_t において、夫々の
 いづれが片側に、次のようにいわゆる Van Hove 特異性を示
 すことは、簡単に幾何学的考察から容易にわかる:

$$(4) \quad \begin{cases} M_0: & +\sqrt{E-E_t} & (E > E_t) \\ M_1: & -\sqrt{E_t-E} & (E < E_t) \\ M_2: & -\sqrt{E-E_t} & (E > E_t) \\ M_3: & +\sqrt{E_t-E} & (E < E_t) \end{cases}$$

(1)式において、遷移行列要素のエネルギー依存性には特異性
 があらわれたいとすると、吸収スペクトル中の(4)のよりの特異
 性をゆつととらえる。実際、電子・正孔内相互作用の小さい半
 導体ではこのよりの事情が成立つむと思われ、スワクト
 の特異点解析がバンド構造研究の有力な手がかりであった。

しかし電子・正孔内相互作用を考慮すると、(1)式には二つの
 変化があらわれる。一つはエネルギースペクトル ϵ_j による
 変化、すなわち連続スペクトルより下にあらわれる離散的な
 束縛状態 — exciton — であり、他は波動関数従って遷移
 行列要素による変化である。後者は Van Hove 特異性の変
 形を中たらずばかりでなく、又準束縛状態(共鳴準位)によ
 るピークを生ずることがある。これらを前者、高次元の束縛

状態と併せ、局所性とは正孔の共存という立場から考察する必要がある。

Ψ_j は励起された電子と残された正孔とが、相互作用の下で運動している状態をあらわす。光学的遷移の許されるのは、併進運動の波数 \mathbf{K} が 0 の状態だけであるから、相対運動の波動関数 $\phi_j(\mathbf{R}_n)$ だけを考える。(1) の行列要素は

$$(5) \quad (\Psi_j | \Sigma M | \Psi_j) = N \sum_n \phi_j(\mathbf{R}_n) \int a_v(\mathbf{r}) P a_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r}$$

と與えらる。ここで、相対座標 \mathbf{R}_n は格子点のみをとり、 $a_{v,c}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ は、各格子点の波動関数の素材となる原子波動関数 (格子点 \mathbf{R}_n にある原子の) である。(5) の積分 \mathbf{R}_n は、 $|\mathbf{R}_n|$ が大きくなると急激に減少する。 $\phi_j(\mathbf{R}_n)$, \mathbf{R}_n をベクトル $|j\rangle$, $|P\rangle$ の n 成分と考へると、(1) は

$$(6) \quad I(E) = \sum_j \delta(E - E_j) |\langle P | j \rangle|^2$$

$$= \pi^{-1} \text{Im} \langle P | \frac{1}{z - H} | P \rangle$$

$$(z \equiv E - i\epsilon \quad \epsilon \rightarrow +0)$$

と書ける。 z は電子正孔の相対運動 ($\mathbf{K} = 0$ とし) のハミルトニアンであり、固有値 (2) の $E(\mathbf{k})$ と與えらる。正孔の運動エネルギー \mathbf{K} と、電子正孔間の相互作用 V

とが成る。しかし我々は、 H をこのようにわけずかわりに、
次のようにくりぬき変法を用いる。

§3. 共存の関係

相対運動の座標 R_n を、原点 $R_n = 0$ を中心として、適当に内
部の格子点 (i) と外部の格子点 (e) とに分け、(6) 式にあて
はるエネルギー行列 H を、(i) または (e) に属する部分
 $H^{(i)}$, $H^{(e)}$ と、両者がまたがる部分 H' とに分ける:

$$(7) \quad H = H^{(i)} + H^{(e)} + H' = H_0 + H'$$

固有方程式

$$(8) \quad H^{(i)} |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle$$

$$(9) \quad H^{(e)} |k\rangle = E_k |k\rangle$$

の解は、夫々内部又は外部でのみ振幅をもち、 H_0 の固有解に
ちちつていて、両者あわせで完全系をつくる。 $|\alpha\rangle$ は内部の
局所的な解を與え、また $|k\rangle$ は、無限大の空間 ($N \rightarrow \infty$) の
中が持つ連続的な状態が、中央にある有限大の空洞の影響
を受けただけである。

$V_{m,n}$ が short range potential であるならば、内部を適当に
大きくとり、 $|k\rangle$ が連続スペクトルをなすものとする

ととがとる。同様に z P_n の外部で 0 とみてもとと
 とる。そのと $|\alpha\rangle, |\alpha'\rangle$ のと親の性質を利用すると, (6)

$$(10) \quad \langle P | \frac{1}{z-H} | P \rangle = \sum_{\alpha, \alpha'} \langle P | \alpha \rangle \langle \alpha | \frac{1}{z-H} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | P \rangle$$

と書くととととるが, 恒等式

$$\frac{1}{z-H} = \frac{1}{z-H_0} + \frac{1}{z-H_0} H' \frac{1}{z-H_0} + \frac{1}{z-H_0} H' \frac{1}{z-H_0} \times \\ \times H' \frac{1}{z-H}$$

で両辺の α, α' に関する行列要素を計算する際, 同い性質を
 用いると

$$\langle \alpha | \frac{1}{z-H} | \alpha' \rangle \equiv X_{\alpha\alpha'} \\ = \frac{1}{z-E_\alpha} \left\{ \delta_{\alpha\alpha'} + \sum_{\alpha''} G_{\alpha\alpha''} X_{\alpha''\alpha'} \right\}$$

ととる

$$(11) \quad \sum_{\alpha''} \left\{ z \delta_{\alpha\alpha''} - (E_\alpha \delta_{\alpha\alpha''} + G_{\alpha\alpha''}) \right\} X_{\alpha''\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}$$

が得られる。ととと

$$(12) \quad G_{\alpha\alpha''}(z) \equiv \langle \alpha | H' \frac{1}{z-H_0} H' | \alpha'' \rangle = \sum_k \frac{H'_{\alpha k} H'_{k\alpha''}}{z-E_k}$$

であり、その対角要素 ($\alpha'' = \alpha$) で $z = E_\alpha$ とあるところの実数部及び虚数部は、局所的な解 $|\alpha\rangle$ の接触エネルギー $-H'$ を通して外部に逃げてゆくためのエネルギーの“ずれ”と“ゆけ”とを與えるので、行列 G_j を“ずれゆけ行列”と呼ぶことにする。

このずれゆけをとり入れた内部のエネルギー行列を対角化しよう：

$$\begin{aligned}
 (13) \quad & \{T^{-1}(H^{(2)} + G_j(z))T\}_{\alpha\alpha'} \\
 &= \sum_{\alpha\alpha'} (T^{-1})_{\lambda\alpha} (E_\alpha \delta_{\alpha\alpha'} + G_{\alpha\alpha'}(z)) T_{\alpha'\lambda} \\
 &= \delta_{\alpha\alpha'} \{ \tilde{E}_\lambda(E) + i\tilde{\Gamma}_\lambda(E) \}
 \end{aligned}$$

$G_j(z)$ が non-Hermitian であるため、変換 $T(z)$ は non-unitary である。 $\tilde{\Gamma}_\lambda(E) \geq 0$ は簡単に証明できる。変換 (13) によって連立方程式 (11) は簡単に解くことができる、その解を (10), (6) に代入して

$$(14) \quad I(E) = \sum_\lambda \tilde{F}_\lambda(E) \frac{1}{\pi} \frac{\tilde{\Gamma}_\lambda(E) + \tilde{A}_\lambda(E) \{E - \tilde{E}_\lambda(E)\}}{\{E - \tilde{E}_\lambda(E)\}^2 + \{\tilde{\Gamma}_\lambda(E)\}^2}$$

が得られる。ただし \tilde{F}_λ および $\tilde{A}_\lambda \tilde{F}_\lambda$ は夫々

$$(9.5) \quad \sum_{\alpha, \alpha'} \langle P | \alpha \rangle T_{\alpha\alpha'} (T^{-1})_{\alpha'\alpha} \langle \alpha' | P \rangle$$

の実数部および虚数部をあらわす。

(14) 式の \sim をつけた量のエネルギー依存性を無視すると、右辺の各成分は、強度 \bar{F} , 半値幅 $\bar{\Gamma}$, 非対称度 \bar{A} , ピークエネルギー \bar{E} の非対称ロ-レエツ型曲線を與える。これは内部の状態 $|\alpha\rangle$ が、それほけ行列 G_j によりくみかえられた局所状態をあらわす。一方 $\bar{F}(E)$ および $\bar{A}(E)$ は状態密度 $D(E)$ に比例するから、(14) は Van Hove 特異性を示すことがわかる。(§4参照)

このようにして固体の光吸収スペクトルは、局所性という縦糸とバネの性質という横糸で織った一枚の織物のようなものであることがわかる。吸収スペクトルを局所的な糸とバネの糸の和の形で書くことはあまり意味がたない。すなわち additivity は成り立たない。むしろ一方が他方を modulate する方が正しい形式で存在してゐるのである。

§4. Van Hove 特異性の変形 (metamorphism)

(12) 式の「括弧」の部分は

$$(16) \quad G_{\alpha\alpha'}^{(B)}(E) = \pi \sum_k H_{k\alpha} H_{k\alpha'} \delta(E - \epsilon(k))$$

と與えられ、一般に (4) の與えられた Van Hove 特異性をもち、
 “すれ”の部分と、“ほけ”の部分と分散関係

$$(17) \quad G_{\alpha\alpha'}^{(S)}(E) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int \frac{dE'}{E-E'} G_{\alpha\alpha'}^{(B)}(E')$$

で結ばれるから、各型の停留値において、(4) のかわりに

$$(4') \quad \begin{cases} M_0: & -\sqrt{E_t - E} & (E < E_t) \\ M_1: & +\sqrt{E - E_t} & (E > E_t) \\ M_2: & +\sqrt{E_t - E} & (E < E_t) \\ M_3: & -\sqrt{E - E_t} & (E > E_t) \end{cases}$$

の形の特異性を示す。従って結局 (14) は、いつれの型の停留
 点に対しても一般に

$$(18) \quad \alpha_- \sqrt{E_t - E} \quad (E < E_t), \quad \alpha_+ \sqrt{E - E_t} \quad (E > E_t)$$

の形の特異性を示し、第1図に與えられたように α_+ , α_- の
 正負に應い4つの型に分類される。(4) の Van Hove 特異
 性は α_+ , α_- のいつれか一方が0に等した特別の場合に過
 ぎない。

第1図の複素平面における偏角は、散乱における phase
 shift と関係をもつ量である。電子正孔内の引力ポテンシ

ϵ の C から次第に強くなるに従って、吸収スペクトルの Van Hove 特異性は、夫々の本来の型 (第1図の M_0, M_1, M_2, M_3 のいつれか) から出発して右まわりの変位してゆくことを証明できる。第2図はこのような事情を示す吸収スペクトルの計算例である。引力ポテンシャル V の変化と共に、 M_1, M_2 における特異性が第1図の矢印の方向に従って変形してゆき、又これが、共鳴型ピークと成長及び移動との間に密接な相関をわづらわすことがわかる。

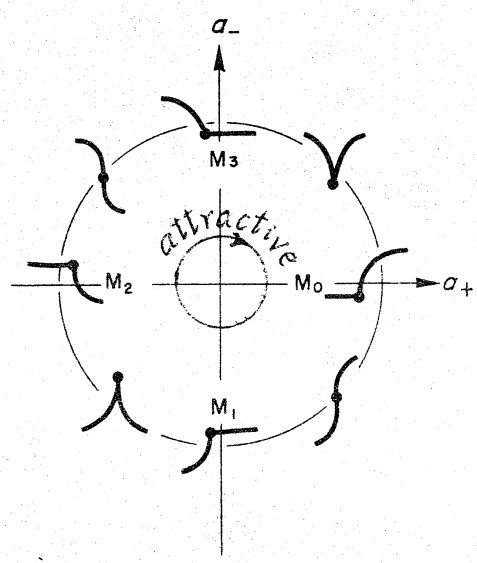
このような現象は、固体の吸収スペクトルの解析に極めて重要な意味をもち、(a) のようなバンド内遷移の基礎吸収スペクトルばかりでなく、(b) 不純物に誘起された格子振動の赤外吸収スペクトル、(c) 局在電子による光吸収スペクトルの phonon side band などもあらわされる、かなり一般的な現象にあることがわかる。

上記の Van Hove 特異性の変形 —— (1) 式で與えられた —— は、正確にいえば相互作用 V が short range の場合 (上記の (b), (c) はこれに属すると考へてよい) にだけ成立する。long range potential (上記の (a) は実はこの場合に属する) に対する特異性の変形を求めるといかにむづかしい問題か、右と左のクーロン相互作用の場合、 M_0 と M_3 の変形は解析的に求められているが、鞍部系における変形がどうなる

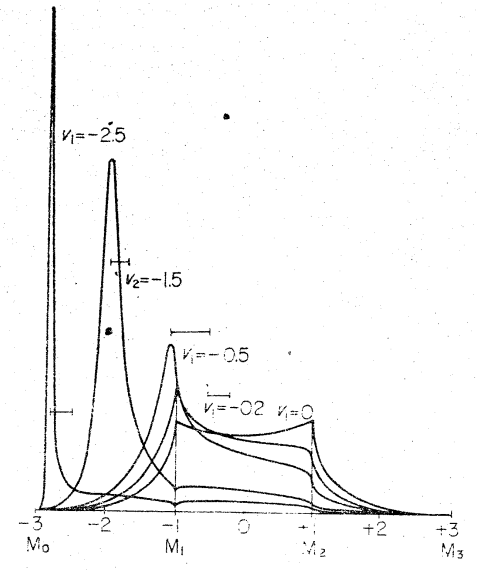
うな中々であるがけちた数学的の解がわいていふこと、しかしそれを解くことは固体分光学のあけるきわめて重要な問題であることを認しておく。

又特異性の変形を、バート構造の解析性という肉数論的の観点から考察することにより、この問題に対する理解を一層深めることかひきするのではないが、この問題提起をしておきたい。

[文献] Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki and E. Hanamura; J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 1337; 1349.



第1図



第2図