

音子による励起子の非弾性
散乱の理論 — 東大物性研究所
張 紀久夫氏卒業論文の紹介

中央大 理工 犬井敏郎

§ 1. 紹介

この研究の目的は励起子 (exciton) が音子 (phonon) に衝突して散乱するためには両者のエネルギー準位及び波数保存条件に起因する変化を調べるために一つの理想化したモデル Hamiltonian を用いて計算を行い定性的または半定量的な結論を求めることにある。

取り上げた問題は Frenkel 励起子と 1 格子点のみに存在する量子化された Einstein 振動子との非弾性散乱である。これは極めて局在している静電相互作用による電子の散乱を論じて成り立つ Koster-Slater¹⁾ の方法を非弾性散乱の場合に拡張した形になっている。

Koster-Slater (及びその後の Izyumov²⁾ Callaway³⁾ など) によって定められた Green 関数の方法に

*
よれば、理想結晶中のエネルギー準位密度 $N^{(0)}(E)$ はよく知られているように $N^{(0)}(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G_0(E + i\epsilon)$, $\epsilon > 0$, $\epsilon \rightarrow 0$ で与えられる。ただし $G_0(E)$ は格子 Green 関数

$$G_{mn}^{(0)}(E) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \frac{e^{i\alpha(R_n - R_m)}}{E - E(\alpha)} \quad \text{の要素}$$

$$G_{00}^{(0)}(E) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \frac{1}{E - E(\alpha)}$$

で与えられるもので、第 1.1 圖に描いた曲線 $N^{(0)}(E)$ がその概形である。これに対して同じ関数 $G_0(E + i\epsilon)$ の実部 $F^{(0)}(E)$ の概形も同圖に示してある通りである。ポテンシャル V が極めて局所的なときは、1 格子点の近傍に限られているとしてこれを V_0 で表わすと、擾乱を考慮したときの状態密度と無擾乱の上述の $N^{(0)}(E)$ との偏差は $\frac{\Delta N}{N}$

* 筆者が張紀久夫氏から知らされたことは、以下のとおりである。序論というより紹介の表題はこれを表わしているが、識者には全く無用の雑足(雑足歟?)であろう。張氏は現在海外にあるので、この原稿者に補して承知を促すことは略さすこととした。

$$\Delta N(E) = N(E) - N^0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [1 - V_0 F(E) + i\pi V_0 N(E)]$$

$$\approx \frac{1}{\pi} \frac{P_0(E)}{(E - E_m)^2 + P_0(E)^2} \quad (1.1)$$

よつて知られる (式(1.1)の第3級以下無振動項を示す符号を略す) ことに E_m は ΔE の最大値を示す ~~E の値~~ E の値と略

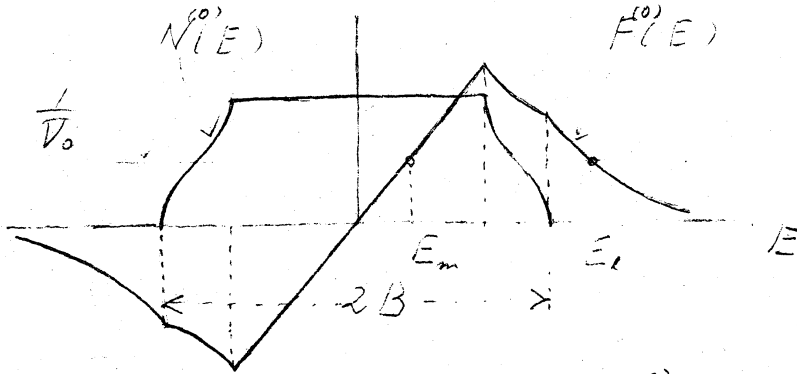
$$1 - V_0 F(E_m) = 0 \quad (1.2)$$

の根が知られるものであり, $P_0(E)$ は共振を示す半値中の σ を示す量として近似的に

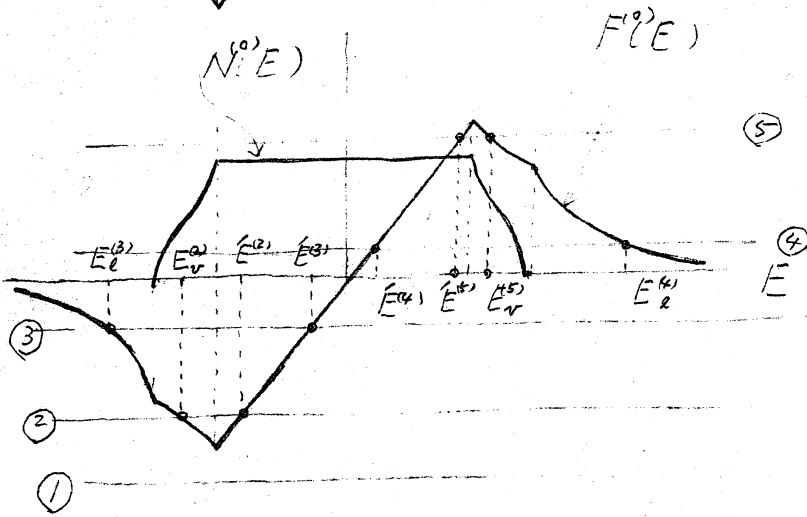
$$P_0(E) = -\frac{\pi N_0(E)}{F'(E_m)} \quad (1.3)$$

~~見られる~~
 である。(1.2) によつて E_m の位置は曲線 $F(E)$ と一直線
 V_0 の交点位置をもつた直線との交点として図解的に求めら
 れる。第2図の①のように $|V_0|$ が小さくて両者が交わること
 が無い場合は振動の状態密度に及ぼす影響は無視される。こ
 れより V_0 が ~~ある~~ ^{ある} の大きさを越えて ($V_0 < 0$ が引力性の物理
 的に実現可能な場合) ②の場合のように交点に補
 正がある状態 $E_m^{(1)}$ 及び $E_m^{(2)}$ が現れるが (1.3) によつて E_m
 $= E_m^{(1)}$ とした式から明かされるように ($F'(E_m^{(1)}) < 0$ のため), $P_0(E)$
 > 0 とする。これより (1.1) から $\Delta N(E) > 0 \rightarrow$ まり状
 状態密度は $E_m^{(1)}$ の近傍に局所的に増大する (第3a図)。一
 方 $E_m^{(2)}$ については $F'(E_m^{(2)}) > 0$ から $\Delta N(E)$ の相殺的
 減小が期待されるが他の諸効果状初めに $E_m^{(1)}$ の付近ほど
 顕著ではない。定訳りを得られる (吸収スペクトル) 曲線のつら
 くりはこのことを実証していることを見られる。 E_0 を
^{束縛} 振りの状態 (virtual state) と呼ぶ。完全格子 (無振動)
^{連続性} の状態密度に付加せられた不連続状態 ^{の寄与} については理めは
 小々という見方ができる。更に $|V_0|$ が増大して ③に於ける
 修正補正がある状態 $E_m^{(3)}$ の方は $E_m^{(2)}$ と同様に $E_m^{(2)}$
 の方は連続性外に孤立して現れた局所状態 (localized state)
 を見出す (第3b図) ^{孤立した}。この1個のバンドの底の連続性から
 導出されるのは4つの成分を起すのである (Koster-Slater)。更

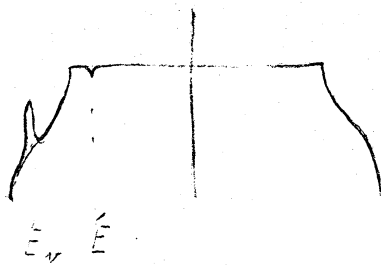
この場合 $v_0 > 0$ となる(事反接局所ホリソシヤル)に、(4)、(5)のエネルギー局所化(準)の準位 $E_v^{(5)}$ が出現する。



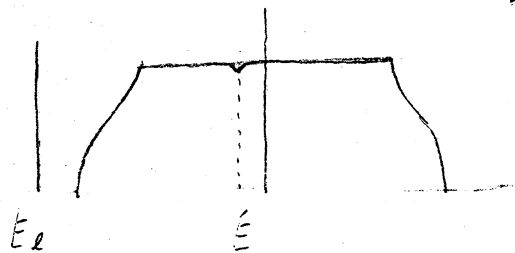
第1.1図



第1.2図



第1.3a図



第1.3b図

以上は $Koster-Slater$ 理論から ^{局所的} 非-結晶の格子状態
 密度に対する影響を考察したのであるが 張 紀久文氏は最
 最近 ρ の (2.1) で与えられる励起子-音子の複合系に
 対して $Koster-Slater$ に代った取組を行い 自由な励
 起子と自由な音子系の合成 [図 2.1 (a)] に図的に示す [図
 2.1 (b)] の励起子と音子系の合成系 [図 2.2 (a)] に図的に
 示す [図 2.2 (b)] の両極限の両者を連らゆる一般合成状態に
 対して両極限が相対的に同心としたに類似して行くことを調べる
 ようという目的で先ず ρ によるようなモデルに従って
 解析を行った結果 (2.15) に示すかゝるような漸近式に
 到達した。その式の示すように相対複合係数であるがこの合
 場に来たからなる格子 Green 関数の導出に対する批評
 と助言を得た。これは張氏と以下に張氏の研究の要旨を列挙
 する次第である。

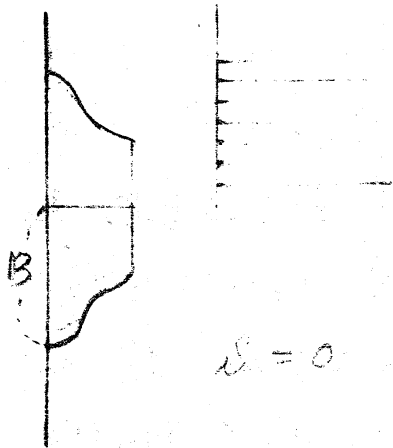
2 定性的考察

張氏は ρ に関連したモデル (Hamiltonian) に対し自由
 (無擾動系) の励起子系の状態密度 $N(E)$ を求める一般的方法
 を与えている。 $N(E)$ は (3.6) の見をらぬ (1) 3 (a) を
 用いて

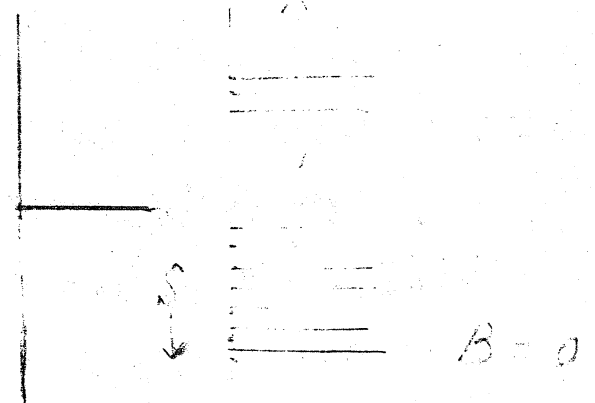
$$2B = -2E(0)$$

で見られることを示した。これは自由な音子系のエネルギー

一準位 ρ , $\rho = 0, 1, 2, 3$ (零エネルギーを除く)
 2) とおきの準位合成したものの固有系が相互作用を無視した
 定常固有起子と音子の合成系の準位 ($S=0$ の場合)
 は第2.1図 のように示す。



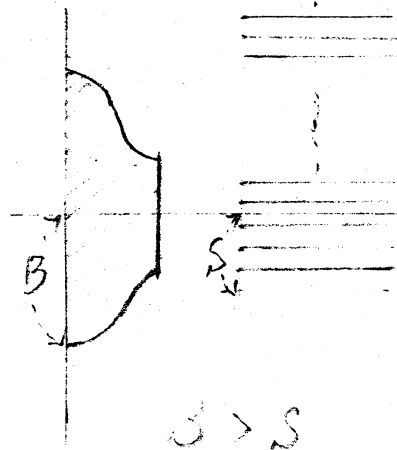
第 2.1 図



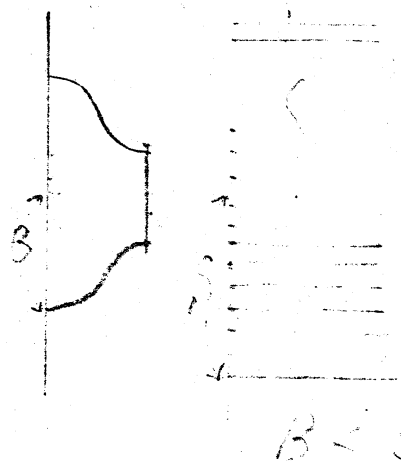
第 2.2 図

これに対し S 定常固有起子 (粒子数 $n \neq n$
 にある) と n 粒子数 n に固有な音子系の結果を準位に合
 成して示したものは第 2.2 図である。

実際は系は勿論 $B \neq 0, S \neq 0$ のありまた相互作用を
 考慮に入れたら第 2.3. 及び第 2.4 図のように示すと思
 われる。



第 2.3 図



第 2.4 図

§ 3 モデル Hamiltonian による励起子、音子相互作用の計算

この問題では励起子は1個だけの場合を考慮し十分である。音子は格子点 n だけ $0, 1, 2, \dots, p, \dots$ 個存在する場合を考慮する。エネルギーは原子単位に選ぶ、自由励起子1個のエネルギー ε_0 を基準にとり考える。

あるとき、この励起子-音子複合系に1個あるモデル Hamiltonian は次式で表えられる。

$$H = \sum_{m' \neq m} v_{m'm} a_{m'}^+ a_m + b^+ b - \sqrt{B} (b + b^+) a_n^+ a_n - \sigma a_n^+ a_n \quad (3.1)$$

ここに a_m^+, a_m は格子点 m にある励起子に対する励起子の生成並びに消滅演算子 (Fermi 統計), b^+, b は格子点 n における音子に対する生成並びに消滅演算子 (Bose 統計) で音子は唯一の格子点 n だけ生成滅するものとして添字 n を省略した。

$v_{m'm}$ は励起子が $m' \rightarrow m$ に移るときの変換エネルギー (transfer energy), B は励起子-音子相互作用の強度を表わす定数, 最後の項は CPA (coherent potential approximation) 補正を行うときの付加項であるが計算の途中では $\sigma = 0$ とし計算を進める。

このように固有 ket (bra) の基底を

$$|m\rangle = a_m^+ \frac{1}{\sqrt{p!}} (b^+)^p |0\rangle, \quad \langle m'| = \langle 0| a_m \frac{1}{\sqrt{p'!}} b^{p'} \quad (3.2)$$

にとる (但し $|0\rangle, \langle 0|$ は励起子及び音子も存在しない真空状態に対する ket 及び bra ベクトル)。

基底 ket, bra (既) を用い、基本の対換

$$\{a_m, a_{m'}^+\} = \delta_{mm'}, \quad [b, b^+] = 1 \quad (3.3)$$

を利用すれば

$$\begin{aligned} \langle n'p' | mp \rangle &= \delta_{p'p} \delta_{m'm}, \quad \langle n'p' | b^+ b | mp \rangle \\ &= p \langle n'p' | np \rangle = p \delta_{p'p} \delta_{n'n}, \\ \langle n'p' | (b+b^+) a_m^+ a_m | np \rangle &= \sum_{n',n} \langle 0 | a_m a_m^+ a_n a_m^+ | 0 \rangle \\ &\langle 0 | \frac{1}{\sqrt{p'!}} (b)^{p'} (b+b^+) \frac{1}{\sqrt{p!}} (b^+)^p | 0 \rangle \\ &= i \delta_{nn'} \{ \sqrt{p'} \delta_{p'-1,p} + \sqrt{p'+1} \delta_{p'+1,p} \}, \\ &\langle n'p' | \sum_{m' \neq m} v_{m'm} a_m^+ a_m | np \rangle \\ &= \sum_{n',n} \delta_{n'm'} \delta_{mn} \sum_{m' \neq m} v_{m'm} \cdot \delta_{p'p} = \sum_{n' \neq n} v_{n'n} \delta_{p'p} \end{aligned} \quad (3.4)$$

の諸関係が導かれる。従って以上の励起子及び音子に因る格子表示の代りに

$$|np\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikn} |mp\rangle, \quad \langle n'p'| = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \langle n'p'| e^{-ik'n'} \quad (3.5)$$

を用いて書き直すとにより、(3.4)の諸式は左の代りに

$$\begin{aligned}
 \langle k'p' | b^+ b | kp \rangle &= p \frac{\delta_{pp'}}{N} \sum_n e^{-ik'n} \delta_{na} e^{ikn} \\
 &= p \frac{\delta_{pp'}}{N} \sum_n e^{i(k-k')n} = p \delta_{pp'} \delta_{kk'}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle k'p' | (b+b^+) a_n^+ a_n | kp \rangle \\
 = \frac{1}{N} e^{-i(k'-k)n} \left\{ \sqrt{p+1} \delta_{p+1,p} + \sqrt{p'} \delta_{p'-1,p} \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle k'p' | \sum_{m+n} v_m^+ a_m a_n | kp \rangle &= \sum_{n',n} v_{n'm} e^{-ik'n'} e^{ikn} \delta_{k'p} \\ &= \frac{\delta_{k'p}}{N} \sum_n e^{i(k-k')n} \sum_{n'-n} v_{n'n} e^{ik(n'-n)} = \delta_{k'p} \delta_{k'k} \sum_n v_{0n} e^{ikn} \\ \text{よって: } \sum_n v_{0n} e^{ikn} &= \varepsilon(k) \quad \text{とあり (3.6)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle k'p' | \sum_{m+n} v_m^+ a_m a_n | kp \rangle &= \delta_{k'k} \delta_{p'p} \varepsilon(k) \\ \text{よって: } \langle k'p' | H | kp \rangle &= \delta_{k'k} \delta_{p'p} \{ \varepsilon(k) + p \} \\ &\quad - \frac{1}{N} e^{-i(k'-k)n} \{ \sqrt{p'+1} \delta_{p'+1,p} + \delta_{p'p} + \sqrt{p} \delta_{p'-1,p} \} \end{aligned}$$

右辺(2)の第2項が得られる。 (3.7)

一般の H の固有ベクトル $|\lambda\rangle$ を

$$|\lambda\rangle = \sum_{k,p} C_\lambda(k,p) |kp\rangle \quad \text{のとき: } \text{これと (3.8)} \quad (3.8)$$

これは固有値 E_λ は $H|\lambda\rangle = E_\lambda|\lambda\rangle$ として

得られる連立方程式

$$\begin{aligned} \{ E_\lambda - \varepsilon(k) - p \} C_\lambda(k,p) &= -\frac{1}{N} e^{-ikn} \sum_{k',p'} e^{ik'n} C_\lambda(k',p') \\ &\quad \times \{ \sqrt{p'+1} \delta_{p'+1,p} + \delta_{p'p} + \sqrt{p} \delta_{p'-1,p} \} \quad (3.9) \end{aligned}$$

に対する連立方程式を解いて得られるわけである。

基底系に固有格子基底系 $|k\rangle$ として $|m,p\rangle$ を用い

る

$$|\lambda\rangle = \sum_{m,p'} d_\lambda(m,p') |m,p'\rangle \quad (3.10)$$

に表わす(座標)関数はその定義から

$$d_\lambda(n, p) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ikm} c_\lambda(k, p) \quad (3.11)$$

の値があるが計算の結果

$$d_\lambda(n, p) = G_0(E_\lambda - p) \left\{ \sqrt{S(p+1)} d_\lambda(n, p+1) + \sigma d_\lambda(n, p) + \sqrt{S p} d_\lambda(n, p-1) \right\}$$

なる p に對して (3.11) の漸化式の係数の値は $\frac{1}{\sqrt{N}}$ であることが (3.11) による。ただし、ここに $G_0(E_\lambda)$ は $\frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{E(k) - E_\lambda}$ (完全格子に對する Green 関数) である。

$$G_0(E_\lambda) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{E(k) - E_\lambda} \quad (3.12)$$

である。

$d_\lambda(n, p)$ の p 依存性に着目してこれを D_p と表わせば (3.11) は

$$\left\{ \sqrt{S(p+1)} D_{p+1} + \left\{ \sigma - \frac{1}{G_0(E-p)} \right\} D_p + \sqrt{S p} D_{p-1} \right\} = 0 \quad (3.13)$$

(3.13) の D_p の解析的表現が求まれば表層の励起子の問題に對して様々な半定量的考察が下せるわけであるが、現在では明か不見通しを得ることからいえない。格子 Green 関数の異同等々への印象は同様に右である。

なお (3.13) は特殊の場合として Laguerre の関数に對する漸化式関係の一般させたものが得られることを付記する。

右を $D_p \equiv \sqrt{\frac{p!}{S^p}} L_p$ とおくと L_p は

$$L_p \equiv \sqrt{\frac{p!}{S^p}} L_p \quad (3.14)$$

$$(p+1)L_{p+1} + \left\{ \sigma - \frac{1}{G_0(E-p)} \right\} L_p + \rho L_{p-1} = 0 \quad (3.15)$$

$G_0(E-p) = 1/(E-p)$ とし、
 とする。その特別な場合には $E = \ell - \sigma$ とすると L_p は

$$(p+1)L_{p+1} + \{ \rho - (\ell - \sigma) + p \} L_p + \rho L_{p-1} = 0 \quad (3.16)$$

と書けるから、これは Laguerre 関数 $L_m^{\alpha-m}(\rho)$

が満足している。従って

$$(m+1)L_{m+1}^{\alpha-(m+1)}(\rho) + \{ \rho - \alpha + m \} L_m^{\alpha-m}(\rho) + \rho L_{m-1}^{\alpha-(m-1)}(\rho) =$$

と一致した形がある。

(3.17)