数理解析研究所講究録
30巻 1967年 1-12

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ε($\propto k^2$, kは波数)とするとき，その状態密度：

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

が，このchannel reactionの終状態の状態密度に反映されるからである。従って断面積も$\sqrt{\varepsilon} \propto \sqrt{E - E_t}$に比例した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つのであって，相互作用があるときはこの特異性が一般に変形することが知ら

れている。

所で、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$\varepsilon(\mathbf{k})$は波数$\mathbf{k}$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)、以下のべるように極小、極大、鞍部点と4種の臨界値(極小のみを意味する閾値の代りにこの呼称を用いる)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、これら臨界値に対応する点で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なされる。従って断面積スペクトルには、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。

ここでは、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) $$I(E)=\sum_{j}\delta(E-\varepsilon_j)\left|\left(\Psi_g\left|\sum^{N}\mathbb{P}\right|\Psi_j\right)\right|^2$$

で与えられる。ここに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, $\mathbb{P}$は電子の双極子能率演算子である。

電子・正孔間の相互作用を無視すれば, ε_jは電子の充満したバンドvから空いたバンドcへ, 波数kを保存して(光の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) $$\varepsilon_j=\varepsilon(k)\equiv\varepsilon_c(k)-\varepsilon_v(k) \qquad (j\equiv(c,v,k))$$

ここに$\varepsilon_c(k)$及び$\varepsilon_v(k)$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, 両者共, 従って又$\varepsilon(k)$も, kの周期関数である。さて(c,v)の組を指定したとき, $\varepsilon(k)$には極小点(M_0), 第一種の鞍部点(M_1, 一つの主軸方向に対して極大), 第二種の鞍部点(M_2, 二つの主軸方向に対して極大), 極大点(M_3)の4種の停留点が存在する。結合状態の状態密度

(3) $$D(E)\equiv\sum_{k}\delta(E-\varepsilon(k))$$

は，これらの停留値（又は臨界エネルギー）E_t において，夫々いづれか片側で，次のようないわゆるVan Hove特異性を示すことは，簡単な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ないとすると，吸収スペクトルも(4)のような特異性をもつことになる。実際，電子・正孔間相互作用の小さい半導体ではこのような事情が成立つものと思われ，スペクトル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・正孔間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 E_j に起る変化，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起る変化である。後者はVan Hove特異性の変形をもたらすばかりでなく，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，即ち真の束縛

状態へと併せ、局所性とバンド性の共存という立場から考察することにしよう。

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が、光学的遷移の許されるのは、併進運動の波数$\mathbb{K}$が0の状態だけであるから、相対運動の波動函数$\phi_j(\mathbb{R}_n)$だけできまり、(1)の行列要素は

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

で与えられることになる。相対座標$\mathbb{R}_n$は格子点のみをとり、又$a_{v,c}(\mathbf{r}-\mathbb{R}_n)$は、各バンドの波動函数の素材となる原子波動函数(格子点$\mathbb{R}_n$にある原子の)である。(5)の積分$\mathbb{P}_n$は、$|\mathbb{R}_n|$が大きくなると急激に減少する。$\phi_j(\mathbb{R}_n)$, $\mathbb{P}_n$をベクトル$|j\rangle$ $|\mathbb{P}\rangle$のn成分と考えると、(1)は

$$(6)\qquad I(E)=\sum_j \delta(E-E_j)\,|\langle \mathbb{P}|j\rangle|^2$$

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

$$(z\equiv E-i\epsilon \qquad \epsilon\to+0)$$

と書ける。ここにHは電子正孔対相対運動($\mathbb{K}=0$として)のハミルトニアンであり、固有値が(2)の$\varepsilon(k)$で与えられるような運動エネルギーKと、電子正孔間の相互作用V

とかである。しかし我々は、Hを二つようにわけるかわりに次のようなくりぬき法を用いる。

§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)とにわけ、(6)式にあらわれるエネルギー行列Hを、(i)または(e)に足をもつ部分$H^{(i)}$, $H^{(e)}$と、両者にまたがる部分H'とにわけよう：

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

固有方程式

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

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

の解は、夫々内部又は外部でのみ振幅をもち、H_0の固有解になっていて、両者あわせて完全系をつくる。$|\alpha\rangle$は内部での局所的な解を与え、また$|k\rangle$は、無限大の空間$(\Lambda\to\infty)$にひろがったバンド的な状態が、中央にある有限大の空洞の影響を受けたものである。

$V_{m,n}$がshort range potentialであれば、内部を適当に大きくとり、$|k\rangle$が連続スペクトルにけがらせるようにする

ことができる。同様にして P_n も外部で0とみなすことができる。そのとき $|\alpha\rangle$, $|k\rangle$ の上記の性質を利用すると, (6)

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

と書くことができるが，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，同じ性質を用すると

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

すなわち

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

が得られる。ここで

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

であり，その対角要素（$\alpha''=\alpha$）で $z=E_\alpha$ とおいたものの実数部及び虚数部は，局所的な解$|\alpha\rangle$が接触エネルギー H' を通じて外部に逃げてゆくためのエネルギーの"ずれ"と"ぼけ"とを与えるので，行列 $\mathcal{G}$ を"ずれぼけ行列"と呼ぶことにする。

そのずれぼけをとり入れた内部のエネルギー行列を対角化しよう：

$$(13)\qquad \{T^{-1}(H^{(2)}+\mathcal{G}(z))T\}_{\lambda\lambda'}$$

$$=\sum_{\alpha\alpha'}(T^{-1})_{\lambda\alpha}(E_\alpha\delta_{\alpha\alpha'}+\mathcal{G}_{\alpha\alpha'}(z))T_{\alpha'\lambda'}$$

$$=\delta_{\lambda\lambda'}\{\tilde{E}_\lambda(E)+i\tilde{\Gamma}_\lambda(E)\}$$

$\mathcal{G}(z)$が non-Hermitian であるため，変換 $T(z)$ は non-unitary である。$\tilde{\Gamma}_\lambda(E)\geqq 0$ 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，その解を(10)，(6)に入れて

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

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

$$(15)\qquad \sum_{\alpha,\alpha'} \langle P|\alpha\rangle T_{\alpha\lambda}(T^{-1})_{\lambda\alpha'}\langle\alpha'|P\rangle$$

の実数部および虚数部をあらわす。

(14)式で ^ 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 $\hat{F}_\lambda$，半値幅 $\hat{\Gamma}_\lambda$，非対称度 $\hat{A}_\lambda$，ピークエネルギー $\hat{E}_\lambda$ の非対称ローレンツ型曲線を與える。λは内部の状態 $|\alpha\rangle$ が，ずれぼけ行列 $\mathcal{G}$ によりくみかえられた準局所状態をあらわす。一方 $\hat{\Gamma}(E)$ および $\hat{A}(E)$ 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ンド性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ものとバンド的なものとの和の形に書くことはあまり意味がない。すなわちadditivityは成り立たない。むしろ一方が他方をmodulateするような形で共存しているのである。

§4. Van Hove 特異性の変形 (metamorphism)

(12)式の"ぼけ"の部分は

$$(16)\qquad \mathcal{G}^{(B)}_{\alpha\alpha'}(E) = \pi\sum_{k} H'_{\alpha k} H'_{k\alpha'}\,\delta(E-\varepsilon(k))$$

で與えられ、一般に(4)で與えられるVan Hove特異性をもつ。"ずれ"の部分は、"ぼけ"の部分と分散関係

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

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、いづれの型の停留点に対しても一般に

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

の形の特異性を示し、第1図に與えられるようにa_+, a_-の正負に應じ4つの型に分類できる。(4)のVan Hove特異性はa_+, a_-のいづれか一方が0になる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ャ

ャルが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 のいづれか）から出発して右まわりに変化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_2 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の成長及び移動との間に密接な相関をもっていることがわかる。

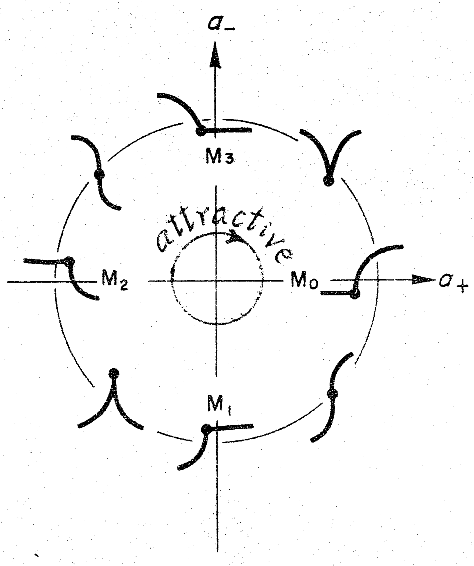
このような現象は，固体の吸収スペクトルの解析に極めて重要な意味をもつが(a)ここでのべたバンド内遷移の基礎吸収スペクトルばかりでなく，(b)不純物で誘起された格子振動の赤外吸収スペクトル，(c)局在電子による光吸収スペクトルの phonon side band などにもあらわれる，かなり一般的な現象にあることがわかる。

上記の Van Hove 特異性の変形 ——(18)式で与えられる—— 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えてよい）にだけ成立つ。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のはかなりむづかしい問題で，たとえば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，鞍部点における変形がどのよ

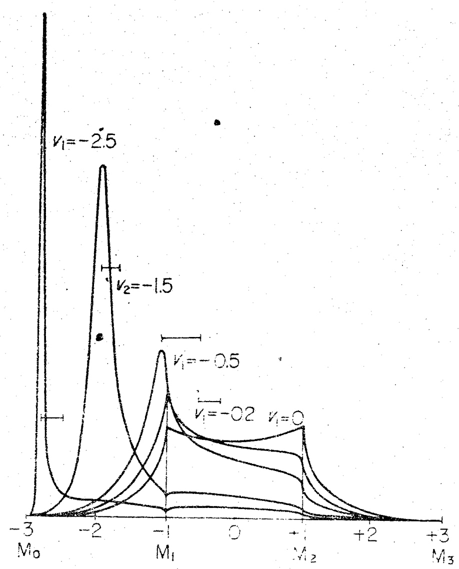
うなものであるかはまだ数学的に解かれていないこと，しかしそれを解くことは固体分光学におけるきわめて重要な問題であることを記しておく。

又特異性の変形を，バンド構造の解析性という関数論的な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ができるのではないか，という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