

Phillips 教授の講義要約

秋元典一、長谷川洋(京大理)

「固体の光学スペクトルに関する topics をいくつか述べる。私の光学スペクトルに対する興味はスペクトルそのものにあるのではなく、それを用いて固体の電子構造を一電子構造と多体系の両方によつて理解することにある。多体効果といえば近頃ひどくポピュラーになつていて、一電子理論による計算がむづかしく粗雑な計算をした際、実験との不一致を何でも多体効果のせいにする傾向がある。多体効果を口にする時には十分注意したいものだ。」という introduction に始まる各論は以下のようなものであつた。

半導体 半導体ではそのバンド構造を反映して光学スペクトルにいくつかの edge が見出されるが、基礎吸収端の数 eV 上では 0.05 eV にも達する lifetime broadening Γ のため edge の確認が困難になる。それにその形が exciton 効果によつて変形されたかどうかを確めるのは難しい。そこで光学スペクトルをより詳細に研究する方法として、最近、交流電場あるいは strain field によつて誘起される反射率の変化をしらべる、*derivative technique* が発展しつつある。電場によつて誘起される吸収端の形状の変化は、electron 及び hole 波束のしみ出しによるもので、長波長側に exponential tail、短波長側に特徴的な oscillation として現われる (Franz-Keldysh 効果)。その巾及び周期は電場の強さを F として

$$\Delta = (eFa)^{\frac{2}{3}} (\hbar^2 K^2 / 2\mu)^{\frac{1}{3}} \quad a \text{ は格子定数、} K \sim \pi/a$$

の order であり、 $F \sim 10^4 - 10^5$ eV に対して $\Delta \approx 0.03$ eV にも達する。 Γ が大きくサイクロトロン共鳴や磁気光効果が無力になるエネルギー領域でもなお $\Delta/\Gamma \gtrsim 1$ の達成は容易であり、各 edge で振動構造が可能である。

電場の効果はいわゆる saddle-point edge にも現われるが (Seraphin effect)、その効果はきわめて異方的である。電場が鞍点の主軸に平行ならそ

秋元、長谷川

の形は、F-K効果をedgeに関して、 ϵ_2 及び ω を反転させることにより得られるが (Phillips' duality theorem)、平行でないならその形は一般に異なる。それらはD.E.Aspnesにより詳細に計算されており、ある角度で振動構造が消失することなどが指摘されている。しかしこの異方性の観測は実験的にかなり難しく、かわりに振動構造のstressによる変化をしらべることが有用であろう。ある方向のstressは振動構造をいくつかsplitさせるだろう。これは鞍点がK空間のどの点にあるかを知る一つの手がかりとなる。一方振動子強度のpolarization依存性が役立つかもしれない。Electroreflectance oscillationはcritical pointを含み電場方向に垂直な平面でのenergy contourにわたる積分によつて決定されるが、Fの方向によつてはcritical pointよりはなれた領域からの寄与が大きくなるだろう。この部分の振動子強度はpolarizationやstressに敏感と思われる。

Exciton効果がどのように現われてくるかも興味ある問題である。吸収端でのF-K modulationは理論の与えるよりsharpに観測され、これはexciton効果の現われと思われるが、ではsaddle pointではどのようなmodificationが期待されるか？これはmetastable excitonの存在に つながる問題である。

固体稀ガス 二日目の講義では、Wannierモデルを用いてexciton resonanceとdirect interband transitionの両者を共にとり扱うformalismが紹介された。Saddle point edgeにおけるelectronhole効果の解明を目ざすものである。そのformalismとはSlater-Koster, Callawayらの散乱理論をelectron-holeに適用したものである。Electron-holeの波動関数 $\Psi = \phi(r_e - r_h)\psi_e\psi_h$ を各々のWannier関数 $a(r' - R_n), b(r'' - R_m)$ を用いて展開する。

$$\Psi(r', r'') = \sum_n e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n} \sum_{\ell} B(\mathbf{R}_\ell) a(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_\ell) b(\mathbf{R}_n)$$

ここで $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h = \mathbf{q} \approx 0$ である。Non-interacting pairのハミルトニアンを H_0 , interactionを V とすると、上の展開係数 $B(\mathbf{R}_\ell)$ の満すべき方程式は

$$\sum_{\ell} \langle m, n | E - H_0 - V | m, n + \ell \rangle B(\mathbf{R}_\ell) = 0$$

となる。ここで hole は \mathbf{R}_m に固定されており、electron は $E_0 = E_f(\mathbf{k}_e) - E_i(\mathbf{k}_h)$ で運動しているとみなす。hole の運動をとり入れた拡張は容易である。今 resolvent

$$G_0(\mathbf{R}_l) = \langle m, n | (E - H_0)^{-1} | m, n + \ell \rangle$$

を導入するなら、上の式は

$$B(\mathbf{R}_l) = B_0(\mathbf{R}_l) + \sum_{j, n} G_0(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j) \langle m, j | V | m, n \rangle B(\mathbf{R}_n)$$

と書ける。 B_0 は $V = 0$ の場合の解である。

簡単な例として、 V が contact interaction であるとして定性的な性質をしらべてみる。

$$\langle m, j | V | m, n \rangle = V_0 \delta_{jm} \delta_{nm}$$

とおくなら

$$B(0) = B_0(0) (1 - V_0 G_0(0))^{-1}$$

一方、Elliott によれば、許容遷移に対して

$$\epsilon_2(\omega, V) / \epsilon_2(\omega, 0) = |B(0) / B_0(0)|^2$$

である。 G_0 は

$$G_0(\mathbf{R}_l) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}}{E - (E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}))} d^3 \mathbf{k}$$

と表現出来るが、 $G_0(\mathbf{R}_l = 0, E)$ を

$$G_0(0, E) = \Omega \cdot (2\pi)^{-3} [I_0(0, E) + i\pi N_0(0, E)]$$

$$N_0(0, E) = \int d^3 \mathbf{k} \delta(E - (E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})))$$

秋元、長谷川

$$I_0(0, E) = P \int \frac{N_0(E')}{E - E'} dE'$$

と書き、 $\epsilon_2(0, \omega) \propto N_0(\hbar\omega)$ を用いるなら

$$\epsilon_2(\omega) \propto \frac{N_0(\hbar\omega)}{(1 - V_0 I_0)^2 + (\pi V_0 N_0)^2}$$

が得られる。Resonance condition は

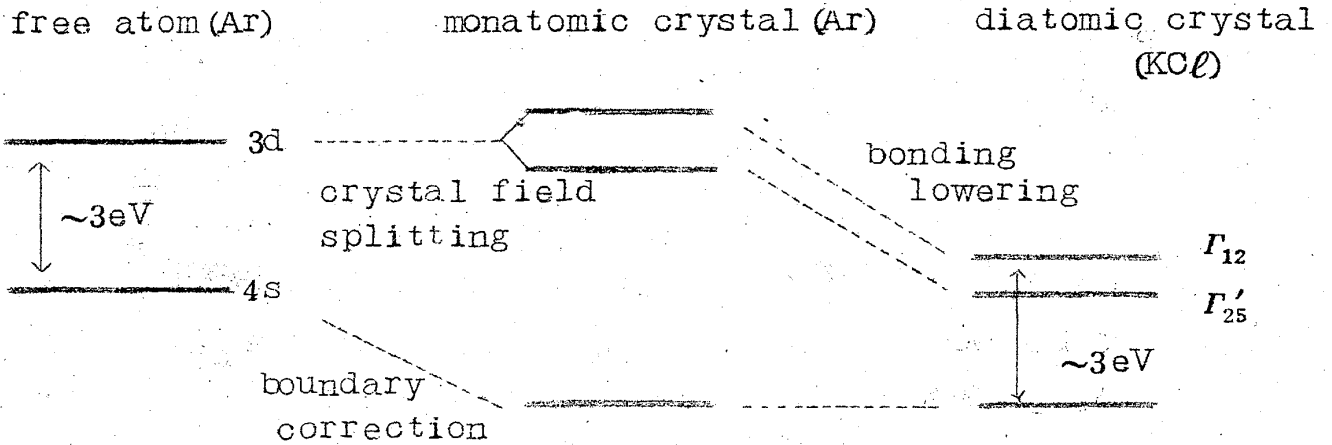
$$V_0 I_0(E_r) = 1$$

を満す E_r が存在することで、 $V_0 < 0$ の場合、 $|V_0|$ が十分大きいならこれは threshold 以下に bound state として現われ、 $|V_0|$ が小さいなら continuum 中に kinematical resonance として現われ ϵ_2 の形は非対称ローレンツ型である。

実際の結晶ではもちろん contact interaction では long range Coulomb interaction を用いて $B(R_l)$ に対する差分方程式を解かねばならない。これは適当な truncation をするには困難である。J. Hermanson は truncation の効果の小さく比較的扱いやすい Xe について計算を行い、従来 L excitation peak と呼ばれてきた二つの resonance を得た。しかしこの方法ではより高エネルギー領域での構造が不明確である等の事情もあり、差分方程式をいかに不都合なく取扱うかは残された問題である。

注意すべきことは、その二つの resonance はローレンツ型の重ね合わせとして観測されるのではなく、かわりに二つの peak の間にすどい V 字型の切れ込みが見られることである。これは atomic resonance の interference に特徴的なことで、一電子 Wannier モデルの枠内では記述することは出来ない。Crystalline Xe に残された atomic な性質の現われである。Jain は Fano 理論からその説明を試みている。

アルカリハライド その conduction band の性質についての説明がなされた。Free atom—monatomic crystal—diatomic crystal とエネルギーレベルがどのように変化していくかが次のように図示される。



KClについての最近の計算は d levels がかなり下がっていること ($\Gamma_1 - \Gamma'_{25}$ は 2~3eV) を示しており、スペクトル中にそれらに関係したものが現われている可能性がある。(たとえば $X'_2 \rightarrow X_3$) Piezoreflectance によつて縮退した d levels の splitting を見ることが提案された。

アルカリ金属 その異常な光学スペクトルについての紹介がなされた。

Interband threshold の下に、K, Cs では温度に依存しない大きい peak が、Na では温度に強く依存する peak が観測されること、Na の interband absorption が異常に大きいこと等である。これらの説明の一つとして M.H.Cohen の提案——high density electron gas の基底状態はアルカリ金属の基底状態ではないこと、そのことが液体アルカリ金属の相図に見られること——が紹介された。

以上が講義の要約であるが、ノート作成者の理解不十分による誤りがあればお許し願いたい。詳細を内容については後程発行されるはずの講義録を読んでいただくことにして、ここではこのあと、講義後になされた活発な discussion のいくつかを録音テープからひろつてみることにしよう。

R.Kubo : Prof. Cohen の liquid state に関する idea は面白いと思

秋元、長谷川

うがもしそのような mechanism が働いているとすれば軟X線や γ 線放射スペクトルにも同様の異常が現われるはずではないか？

Phillips : おそらくその通りだろう。しかし軟X線の放射スペクトルには atom 中に hole を作ることによつて生ずるさまざまな distortion が見られる。事実、これらのスペクトルに satellite があることはアルカリ金属にもその他の金属にも共通なことである。それを理論的に計算することは、振動子強度の k -空間での単なる積分でしかないバンド間遷移の計算に比べてはるかに難しい。即ち、本当の異常がどれかを判定することは容易ではない。私は紫外吸収スペクトルの特異性が現在のところ唯一の証拠だと思う。

E. Mooser : あなたはXeのexcitonを説明するのにはじめ非局在モデル、ついで局在モデルに従つて記述されたようだ。どちらがより realistic だと主張されるのか？

Phillips : 私はまず非局在モデルに立つて、バンド計算の結果を用いて exciton の binding energy を計算し良好な結果を得た。局在した波動関数の知識が乏しい現在、これは満足なものと思う。ところがそれを用いて line shape を計算してみると結果はよくない。そこで局在モデルに考えを変えたのだが、binding energyの方はモデルに insensitive だろうという意見になつた。(これは典型的な・理論の逃口上・theoretical evasion である。)今の私の意見はline shapeに関する限り完全に局在モデルに変つており、エネルギーもそのモデルからそれほど悪くない値を出せるだろうと思つている。なぜならエネルギーの計算は波動関数の近似にあまり依存しないから。Line shape のような dynamical な量は極めて sensitive だが。

Mooser : 分子性結晶一般について局在モデルがよいという御意見ですか？

Phillips : Xenon は特別です。単原子分子結晶では exciton の wave packet は沢山の unit cell をおおつているからです。一般の分子性結晶、特に大きな分子の結晶では wave packet は one unit cell に局在しているに違いをいから、Frenkel picture の成立は疑いない。固体稀ガスの場合も、……多分、局在モデルは相当よく成立つてでしょう。しかしこのモ

Phillips 教授の講義要約
デルは計算が難しいという意味で有用ではない。もし多くの分子性結晶に対し
てFrenkel モデルで計算したとすれば、おそらくよい結果が得られるに違
ない。私がXe を wave packet 理論で計算したのはこの理論の「conceptual
value」のためです。

Y. Toyozawa : Hermanson の計算によれば、Xe の連続スペクトル中の極
だつたピークに対する状態はよく局在しているといい、一方その resonance
energy は electron-hole 相互作用の有効な「箱」のとり方、即ち cut
off shell の境界条件によつて収束せず振動する結果を得たという。その
ような現象は非局在的な場合に対してのみ現われるはずだ。その間の関係は
どうなっているのか？

Phillips : 別に矛盾しないと思う。束縛状態はもちろん共鳴エネルギーは
shell の取り方に関係しない。(波動関数は exponential tail だから。)
しかし連続スペクトル中での共鳴準位ではその波動関数は連続スペクトルの
波動関数と mix していて、その mix の割合によりエネルギーは変るし、
一方 mix の割合は cut off によつて変るからなかなか収束しないのだ。

Toyozawa : 共鳴エネルギー振動の振巾は吸収ピークの巾とくらべてどうか？

Phillips : 大体同じだ。非常に厄介な事情です。

Toyozawa : それでは場合によつては共鳴エネルギーが Van Hove 特異点の
高エネルギー側に出てくるようなことはありませんか？

Phillips : いやそれはいつでも低い側です。特異点の下の振動の巾よりも
大きく shift した所に共鳴エネルギーが現れるのは確実でその点問題はない。

A. Morita : アルカリ金属の異常吸収について Cesium 型と Potassium 型
に分類されたが、実験データの読み取り方に問題があるようだ。K での異常
なピークは温度に依存し、データのばらつきを無視すれば、その強度は大體
温度に比例している。

Phillips : 実験技術の問題もあるが、私はあなたのようにデータを読ま
ない。

以下 H. Haken, J. J. Hopfield, K. Suzuki, H. Kamimura, E. Burstein

秋元、長谷川

の諸氏と Phillips 教授の間に興味深い質疑応答が展開され、教授の雄弁と臨機応変な回答ぶりにはすっかり感心させられたが、紙面の都合もありこの辺でカットさせていただくことにする。