

Prof. J. J. Hopfield 講義要約

「Optical Processes in Solids」

仁 科 雄一郎 (東北大金研)

I. Effects of Electron-Electron Interaction on Optical Processes in Metals (66, 8, 31)

固体内の電子の状態の記述に一電子近似が用いられて以来約40年になる。電子の置かれた potential がイオンと他の電子からの Coulomb field によるとする Hartree-Fock 近似の計算は多くの単体元素の電子帯構造の解析に役立つ。しかし過去数年間の実験技術の進歩および純度の高い試料の出現によつて上記の近似方法では単純化のあまり説明のつかぬような現象が観測されるようになって来た。

Hopfield はアルカリ金属および貴金属の

i) 光学吸収 (Na, Hg) ii) photoemission (Cu, Ag)

iii) soft X-ray emission (Li, Na)

について電子相互作用の影響の定性的考察を試みた。金属における光学吸収に対する phonon の contribution は電子間相互作用に基づく dynamical screening によつて強い影響をうける。この効果は Hartree の近似においては考慮されていない。そこでここでは dynamical screening に着目してそれが複素誘電定数の imaginary 成分がどのように影響するかを調べた。今 wave vector q の phonon によつて電子のまわりに生ずる potential を $V \cos \vec{q} \cdot \vec{j}$ で表わす時、自由電子ガスの many body 波動函数に摂動展開をして得られた longitudinal dielectric function $\epsilon(q, \omega)$ と複素誘電率 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ の間には

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{1}{m^2 \omega^4} \sum_q |V_q|^2 q^4 \left[\ell m \frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right] \quad (1-1)$$

の関係が見出せる。ここで ω は外部から入射した電磁波の周波数である。

Hartree 近似では $\text{Im}\left\{\frac{1}{\epsilon(q, \omega)}\right\}$ が $\frac{\epsilon_2(q, \omega)}{|\epsilon_1(q, 0)|^2}$ によつて置換えられている。dynamical screening を考慮した正しい結果 (1-1) と Hartree 近似を比較した場合、低周波 ($\omega \ll \omega_p$: macroscopic plasma 周波数) の領域で一致するが高周波領域でに著しい差異を生ずる。K についての計算によれば ϵ_2 の ω 依存性は ω^{-3} の Drude tail の他に ω_p の附近で巾の広い peak を生ずる。これは Mayer-Hietel の Na, Wilson-Rice の液体 Hg の実験結果をも定性的に説明し得るが観測された peak の photon energy は plasma 周波数からずれている。

又、外部からの電磁波によつて伝導電子が放射される photoemission の現象も上記の効果によつて放射電子の kinetic energy spectrum に著しい影響を受ける。電子間の dynamical 相互作用がなければ放射された電子の energy spectrum は状態密度の形をとる。しかしながら wave vector $q=0 \sim q$ の plasmon の励起に photon energy が費やされる過程を考慮に入れば電子の spectrum は入射 photon の energy に大きく依存し K についての計算では $\sim 5\text{eV}$ 以上の photon に対する emission spectrum は通常の状態密度の energy 依存性とは全く異なつたものとなる。Spicer の Cu, Ag についての photoemission の実験結果は高い energy 領域でいくつかの peak がありこれは上記の計算と定性的に対比出来る。この状態密度の計算は Hopfield の group によつて計算機を用いて行なわれておりその二、三の例が示された。この計算でイオンによる periodic potential の影響を考慮すると energy の gap 内では $\epsilon_1(\omega)$ が 0 になるところがあり、通常 plasma におけるのと類似の optical anomaly の存在が期待できる。これは zone-boundary plasmon と呼ばれるが実験的にはまだよく確められていない。

金属に電子ビームをあて、原子の内殻に正孔を作ると自由電子がこれと再結合して soft X-ray を放射する。この現象は正孔が localize されているので電子-正孔の exchange interaction の考察に好適である。アルカリ金属について (Li, Na) 正孔と電子との scattering cross section を Friedel の sum rule を用いて計算する。この過程によつて電子間相互作用

仁科雄一郎

が考慮されたことになる。この結果 X-ray emission spectrum には Fermi energy 附近で localized moment による peak が期待出来るので実験結果の定性的解釈として紹介された。

References

- 1) J.J.Hopfield, Phys. Rev. 139 (1965) A419.
- 2) P.N.Butcher, Proc. Phys. Soc. (London) A64 (1951) 765.
- 3) H.Mayer and B.Hietel, "Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys" ed. by F.Abelis (North-Holland Pub. Co., Amsterdam 1966) P. 47.
- 4) S.A.Rice, P.271 of ref. 3).
- 5) Y.Cauchois and C.Bonnelle, P.83 of ref. 3).
- 6) F.Seitz, "Modern Theory of Solids" McGraw-Hill Book Co. Inc., N.Y. (1940) P.436.
- 7) J.M.Ziman, "Principles of the Theory of Solids" Cambridge Univ. Press (1965) PP.135~137.

II. Scattering Problems and their Application to Solid State Physics ('66, 9, 1)

Scattering の理論は原子核の実験と関連して発展して来たがこの理論は固体における電子の種々の相互作用を取扱う上にも応用出来る。これは scattering の現象がもつ一般性を意味するものでその重要性を理解するために Hopfield は

- 1) Spatial dispersion
- 2) Nitrogen in GaP
- 3) Kondo divergence

についてのその実例を示した。まず elastic と inelastic scattering についての review を行なった後 inelastic scattering の threshold 附近での cross section の energy 依存性は下図のように 4 つの type に限

られることを Landau-Lifshitz Quantum Mechanics より引用した。(いずれも threshold energy E_T で cusp の尖端又は vertical な切線をもつ。)そこでこの結果をもとにして前記の現象についての解釈を試みる。

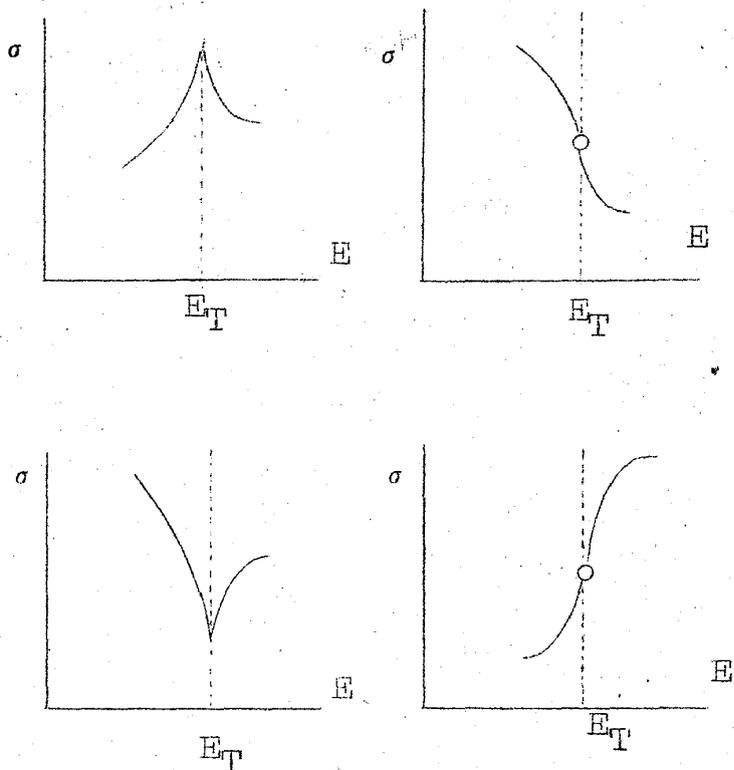
1) Spatial dispersion

外部からの電磁波に対して単一共振関数 ω_0 を有する oscillator によつて誘電媒質の光学特性が表わされるとすればその比誘電率は

$$\epsilon(\omega) \equiv \frac{C^2 K^2}{\omega^2} = A + \frac{4\pi B}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (A, B \text{ は定数}) \quad (2-1)$$

となり、 $\omega = \omega_0$ と $\epsilon(\omega_l) = 0$ に相当する $\omega = \omega_l$ との間の周波数領域では光は媒質中を伝播せず、その表面で全反射する。半導体の励起子による光学吸収特性は上記の分散関係によつて近似出来る。しかしより厳密に言えば励起子の mass は有限で oscillator 相互に coupling があるためその固有周波数は媒質を通る光の波数 K に依存し、例えば $\omega_0^2 \rightarrow \omega_0^2 + \beta K^2$ (β は定数) (2-2)

なる置換えが必要となる。(2-2)を(2-1)へ入れれば $\omega < \omega_l$ の領域で少くとも一つの mode の波が媒質中を伝播し全反射の領域はなくなる。そして $\omega \simeq \omega_l$ の付近では reflectivity に spike を生じ $\omega > \omega_l$ の領域では同一の ω に対して二つの相異なる K の値をもつ波が伝播することになる。反射数と周波数 ω の関数としてみると、 ω_l のところで新しい波の生成に対応する特異点が期待されるが、それはまさしく非弾性散乱の channel を開くことに相当している。CdS で観測された $\omega = \omega_l$ での reflectivity spike はこの立場から理解さ



仁科雄一郎

れる。(前記 Landau-Lifschitz の図の第一のケース。spatial dispersion 即ち励起子の分散 $\omega_0^2 + \beta k^2$ を無視した古典光学では $\omega_0 < \omega < \omega_l$ は完全反射域で ω_l の片側に reflectivity minimum を生ずるだけである。) かくして非弾性散乱理論の一般の見地から反射的な境界条件によらない ω_l での spike の存在が説明される。

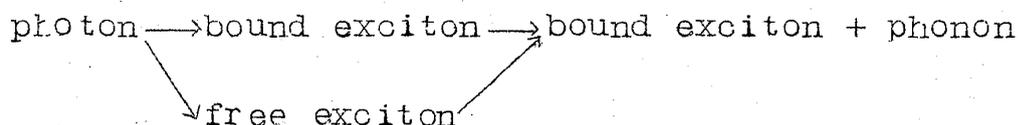
2) N を不純物として添加した GaP の光学特性 GaP は indirect band gap を有する半導体でその励起子の基底状態は valence band の top より $E_{ex} = 2.3285 \text{ eV}$ (0° K) の準位にある。energy と運動量の保存則から励起子を生ずる時にはその運動量を略々打消すような phonon が作られる。phonon の最低 energy は $\langle 100 \rangle \text{TA}$ phonon について 0.0128 eV である。従つて indirect absorption の threshold は $E_{ex} + 0.0128 \text{ eV}$ となる。そこで $4P^3$ の電子が bonding に関与している P の代りに $3p^3$ の電子が bonding に関与する N が置き換わるとそのまわりに short range の potential well を生ずる。このため励起子は N の周囲に束縛されることになる。(この binding energy は 0.0114 eV , 励起子自身の binding energy は $\sim 0.005 \text{ eV}$)。従つて理論的に期待すべき吸収 spectrum は束縛された励起子に対応する吸収線とその束縛 energy だけ高い free excitation の threshold energy E_{ex} に始まる $(E - E_{ex})^{1/2}$ の連続吸収帯である。これに反して実験結果は上記の吸収線に対する energy と E_{ex} の間の領域にも吸収が認められ E_{ex} には peak が観測される。この定性的解釈として

(a) photon \rightarrow bound exciton + phonon (all $E \simeq E_{ex}$)

(b) photon \rightarrow free exciton ($E > E_{ex}$)

の二つの inelastic scattering 過程を考慮すると

(a) の過程には



の中間状態を考えて scattering amplitude を計算すればよい。それは

$$\frac{M_1}{E - E_{\text{bound Exciton}}} + \int_{E'=0}^{\infty} \frac{M_2(E')\sqrt{E'} dE'}{E - E_{\text{ex}} - E'} \quad (2-3)$$

によつて表わされる。ここで E' は free exciton の energy である。これにより $E = E_{\text{ex}}$ における peak と $E_{\text{bound exciton}}$ 近傍での連続吸収帯が定性的に説明出来る。

3) Kondo divergence

Localize された spin \vec{S} をもつ impurity と exchange interaction をもつ electron ガスの Hamiltonian

$$H = \sum_i \{ T_i + V(r_i) + J(r_i) \vec{S} \cdot \vec{S}_i \} \quad (2-4)$$

が 0°K で第三項の摂動的取扱いに logarithmic な発散を生ずることは三次までの Born 近似により近藤氏が見出した。electron と impurity との elastic scattering の立場から解析する厳密な計算によらずともこの効果は予測し得る。今便宜上 Fermi level まで満たされた electron ガスの system に spin が下向きの impurity によつて spin 上向きの electron が散乱されるとする。spin 下向きの electron で Fermi energy E_F 以下の energy E をもつ electron は spin-flip を起すことはない。(最終の energy 状態は満たされている。) これに対して $E > E_F$ の spin-flip の cross section σ_{flip} は状態密度と J の matrix element の二乗に比例する。単純化した近似として J の matrix element が $E_F < E < D$ の範囲で一定の有限の値を持ちその他の領域で 0 とする spin-flip 散乱を非弾性散乱とみなし上述の一般論を通用すれば

$$\sigma_{\text{flip}} = \frac{\pi}{k_F^2} (1 - |S|^2) = A \theta(D - E) \theta(E - E_F) \quad (2-5)$$

$$(\theta(x) = 1 \quad x > 0, = 0 \quad x < 0)$$

を与える E の analytic な関数 S として

$$S = e^{i\delta} e^{\frac{i\alpha}{2\pi}} \ln \left(\frac{D - E}{E_F - E} \right) \quad (\delta, \alpha \text{ は実の定数}) \quad (2-6)$$

仁科雄一郎

がきまる。このSからEが E_F のごく近傍かつ、 $E_F > E$ のときの弾性散乱断面積を求めれば

$$\sigma_{\text{nonflip}} = \frac{\pi}{k_F^2} |1 - S|^2 = \frac{\pi}{k_F^2} \left[\sin \frac{1}{2} \left(\delta + \frac{\alpha}{2\pi} \ln \left(\frac{A - E_F}{E_F - E} \right) \right) \right]^2 \quad (2-7)$$

$$\simeq \frac{\pi}{k_F^2} \left[\sin^2 \frac{\delta}{2} + \sin \delta \frac{\alpha}{4\pi} \ln \left(\frac{A - E_F}{E_F - E} \right) \right] \quad (2-8)$$

となる。(2-8)式は $E \sim E_F$ 近傍でのlogarithmicな発散を示している。 δ はJに比例する項に展開され $\frac{2\pi\alpha}{k_F^2}$ は J^2 に比例するので発散は J^3 の項より始まる。

Reference

- 1) E.P.Wigner, Phys. Rev. 73 (1948) 1002.
- 2) A.I.Bay', Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz., 33 (1957) 923-928 [translation: Soviet Physics-JETP 6 (1958) 33].
- 3) Landau and E.M.Lifshitz, "Quantum Mechanics: non-Relativistic Theory, Pergamon Press, Oxford (1958) PP.561-571 (2nd edition).
- 4) J.J.Hopfield and D.G.Thomas, Phys. Rev. 138 (1963) 563
- 5) J.J.Hopfield, Proc. Int. Conf. Phys. of Semiconductors Kyoto 1966 (to be published).
- 6) S.I.Pekar, Fiz. Tverd. Tela 4 (1962) 1301 [translation: Soviet Physics-Solid State 4 (1962) 953].
- 7) J.J.Hopfield, D.G.Thomas and R.T.Lymh, Phys. Rev. Letters 17 (1966) 312.
- 8) J.Kondo, Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 32 (1964) 37.
- 9) Kondo 効果についての厳密な計算については例えば A.A.Abrikosov, Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 48 (1965) 990; H.Subl, Phys. Rev. 141 (1966) 483.