

Excitons in Liquids and Amorphous Solids

京大・基研 武野正三

Frenkel, Wannier の先駆的な仕事以来、励起子の問題は著しい発展を遂げて来たが、殆どすべての仕事は完全結晶内の励起子に就て行なわれて来た。この仕事の動機は周期性が乱された物質或は始めから周期的構造を全く持たない物質に於て Frenkel の意味に於て、或は Wannier の意味に於て励起子が存在し得るであろうか、又、もし存在するとすればそれはどのような性質を持つのであろうかという疑問より出たものである。

混晶などのように周期性を乱された物質に於ては、実験的には中井等の¹⁾又、理論的には小野寺一豊沢の仕事²⁾があるので、此処では amorphous solid 或は液体と云つたような、始めから周期性のない物質に就て考察することにする。此種の問題は励起子に限らず、フォノン・エレクトロンに就ても或程度共通する概念を持つていると思われる。以下述べる話は未完成で、色々不完全な点を含んでいることを始めに御断りしておく。

今 n という位置にある原子 (或は分子) 内の電子を励起して、それを $n + \beta$ という位置にある原子の励起状態に移した状態を表わす波動関数を $\Phi(n, n + \beta)$ としよう。すると、多くの原子からなる系に就ては

$$\Psi_\lambda = \sum_{n\beta} \phi_\lambda(n, \beta) \Phi(n, n + \beta) \quad (1)$$

がこのような励起状態を記述するのに適当な波動関数であると考えられる。此処に λ は状態を記述する量である。一次結合の係数 $\phi_\lambda(n, \beta)$ は、Hamiltonian の $\Phi(n, n + \beta)$ に就ての行列要素が

$$\begin{aligned} \langle n, n + \beta | H | n', n' + \beta' \rangle &= \delta(n, n') H_C(n + \beta, n' + \beta') \\ &- \delta(n + \beta, n' + \beta') H_V(n, n') \\ &+ 2 \delta_M \langle n + \beta, n' | g | n, n' + \beta' \rangle - \langle n + \beta, n' | g | n' + \beta', n \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

where

$$\delta_M = \begin{cases} 1 & \text{for singlet state} \\ 0 & \text{for triplet state} \end{cases} \quad (3)$$

で与えられることに注意すると、次の方程式から決められることが分かる。

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta'} H_C(n+\beta, n+\beta') \phi_\lambda(n, \beta') \\ & - \sum_{\beta'} H_V(n, n+\beta-\beta') \phi_\lambda(n+\beta-\beta', \beta') \\ & + \sum_{n'\beta'} V(n\beta, n'\beta') \phi_\lambda(n', \beta') = E \phi_\lambda(n, \beta) \end{aligned} \quad (4)$$

但し J_V J_C は夫々基底状態励起状態に関する one-electron Hamiltonian の行列要素、 g は電子間のクーロン相互作用を表わす。又、 $V(n\beta, n'\beta')$ は

$$\begin{aligned} V(n\beta, n'\beta') &= 2 \delta_M \langle n+\beta, n' | g | n, n'+\beta' \rangle \\ & - \langle n+\beta, n' | g | n'+\beta', n \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

により定義され、抜け穴の hole と電子のクーロン相互作用を表わす。(4) に於て、特に $\beta = \beta' = 0$ とすれば、これは Frenkel 励起子に対応する。この場合、

$$\begin{aligned} & H_C(n, n) \phi_\lambda(n, 0) - H_V(n, n) \phi_\lambda(n, 0) \\ & + \sum_{n'} V(n0, n'0) \phi_\lambda(n', 0) = E \phi_\lambda(n, 0) \end{aligned} \quad (6)$$

が得られる。後の便宜のために (6) を特に

$$\epsilon(n) \psi_\lambda(n) + \sum_{n'} J(n, n') \psi_\lambda(n') = E \psi_\lambda(n) \quad (7)$$

と書くことにする。但しこの場合 $\epsilon(n) = H_C(n, n) - H_V(n, n)$, $\psi_\lambda(n) = \phi_\lambda(n, 0)$, $J(n, n') = V(n0, n'0)$ である。

以上は Wannier の formulation を任意の空間配置をなす原子の集合体の系に対して適用したものである。完全格子の場合 $H_c(n+\beta, n+\beta')$, $H_v(n, n+\beta-\beta')$ は一般に n によらず, 問題は electron-hole pair の重心運動と相対運動に容易に分離出来るが, inhomogeneous system では直ちに分離は出来ないと思われる。不規則系に付いては Wannier の意味での励起子に就ては, 次の如くに論ずることが出来るであろう。線型一次式 (4) に対して次のようなグリーン関数 G が定義出来る。

$$\{E - (H_c - H_v) - V\} G = I \quad (8)$$

今 free electron-hole propagator G_0 を

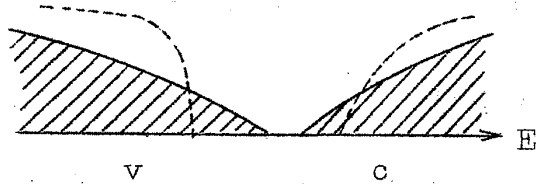
$$G_0 = \{E - (H_c - H_v)\}^{-1} \equiv G_0(E) \quad (9)$$

で定義すれば, 不規則系に於ける bound electron-hole pair のエネルギー固有値は

$$\text{Re} \{ \det | I - G_0(E - i0) V | \} = 0 \quad (10)$$

よりきめられる。この解より bound electron-hole state or virtually bound electron-hole state のエネルギー固有値が求められる。

この場合の問題点は,



点線は完全格子の場合の一電子状態の状態密度
Fig. 1.

図の如く不規則系に於て状態密度が完全格子と異るとき, electron-hole bound state は如何に変化するであろうかということである。とも角 Wannier type の励起子は一電子波動関数の変化に応じて色々変化するものと思われる。この場合, (10) の解が band gap 内にあるか, tail の部分にあるか, 或は tail より可成り in-band 側にあるかは, そのような状態の damping とも関連して, 興味のある問題と思われる。以上が Wannier 型の励起子に対する話の概要である。

始めから electron-hole の bound state の特別な型が仮定してある Frenkel 型の励起子に対してはもつと議論が出来る。この場合は格子振動の問題, tight-binding 近似の下での電子の問題との対応が著しい。話を簡単にするために (7) を以下考察する場合, 系はすべて同一の原子から構成されているものとしよう。すると, $\epsilon(n)$ は n によらなくなる。(4) より導かれるグリーン関数 g は

$$(E - \epsilon) g(n, m) - \sum_{n'} J(n, n') g(n', m) = \delta(n, m) \quad (11)$$

をみたす。mixed Fourier representation

$$g(n, m) = (1/(2\pi)^3) \int dk g(n, k) \exp\{ik \cdot (n - m)\} \quad (12)$$

を導入しよう。すると $g(n, k)$ のみたす式は

$$(E - \epsilon) g(n, k) - \sum_{n' (\neq n)} J(n, n') \exp\{ik \cdot (n' - n)\} g(n', k) = I \quad (13)$$

$(J(n, n) \equiv 0)$

となる。(13) 式に原子の空間配置に就ての平均操作を施せば

$$(E - \epsilon) \langle g(n, k) \rangle_n - \int dn' n_2(n'/n) J(n, n') \exp\{ik \cdot (n' - n)\} \times \langle g(n', k) \rangle_{nn'} = I \quad (14a)$$

$$(E - \epsilon) \langle g(n', k) \rangle_{nn'} - \int dn'' n_3(n''/nn') J(n', n'') \times \exp\{ik \cdot (n'' - n')\} \langle g(n'', k) \rangle_{nn'n''} = I \text{ etc} \quad (14b)$$

の hierarchy equations が得られる。但し $\langle g(n, k) \rangle_n$, $\langle g(n', k) \rangle_{nn}$, 等は n , n と n' の位置を固定して他のすべての原子の位置に関する条件付平均を表わす。又, $n_2(n'/n)$ は或る原子が n という位置にあつて, 他の原子が n' という位置にある確率に対応する number density function, $n_3(n''/nn')$ は同様に nn' を固定した時, 第三の原子が n'' にあることに対応する number density function である。

$$\langle \varphi(n', k) \rangle_{nn'} \approx \langle \varphi(n', k) \rangle_{n'} \quad (15)$$

は (14) 式に対する第一近似で, これは quasi-crystalline approximation と呼ぶことが出来よう。ここでは第二近似

$$\langle \varphi(n'', k) \rangle_{nn'n''} \approx \langle \varphi(n'', k) \rangle_{n'n''} \quad (16)$$

を採用することにする。すると (14b) は

$$\begin{aligned} (E-\epsilon) \langle \varphi(n', k) \rangle_{nn'} &= (E-\epsilon) \langle \varphi(n', k) \rangle_{n'} \\ &+ \int dn'' \{ n_3(n''/nn') - n_2(n''/n') \} J(n'n'') \\ &\times \exp \{ ik(n''-n') \} \langle \varphi(n'', k) \rangle_{n'n''} \end{aligned} \quad (17)$$

と書きかえることが出来る。(14a) と (17) を連立して解けば, 不規則性による damping 迄取り入れられた Frenkel exciton のエネルギー固有値を two-body, three-body correlation function n_2, n_3 により表わすことが出来る。

特に簡単のために第一近似 (15) を用いれば coherent propagating state のエネルギーは,

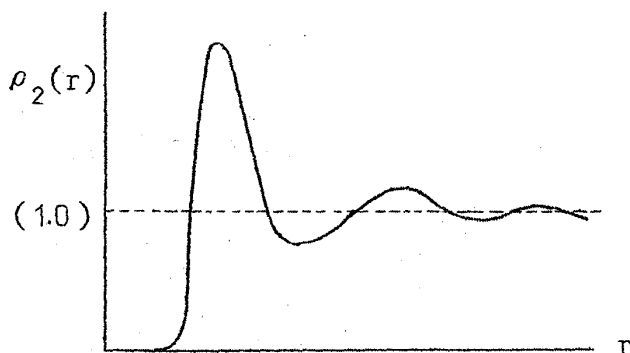
$$E(k) = \epsilon + \rho_1 \int dn' \rho_2(nn') J(nn') \exp \{ ik \cdot (n' - n) \} \quad (18)$$

で表わされることを示すことが出来る。但し ρ_1 は一体密度 (constant と仮定してある) $\rho_2(nn') = \rho_2(n-n')$ は二体密度分布関数で遠方で 1 になるよう normalize されている。

amorphous solids, liquids

両方に対して ρ_2 の定性的な振舞は, 第 2 図の如く示される。

従つて $E(k)$ の k -依存性は一般に結晶の場合と非常に異つて来ることが予想される。この

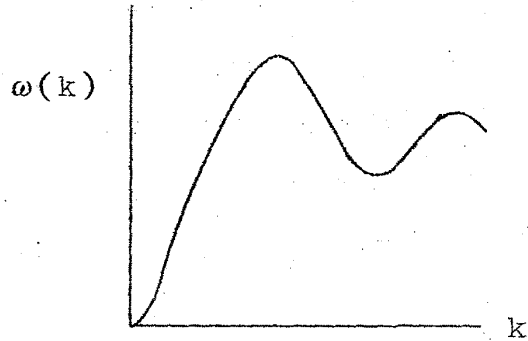


第 2 図 $\rho_2(r)$ の振舞

混晶の光スペクトルに見られる Percolation

場合のスペクトルは amorphous solids, 液体の内の phonon のスペクトルに類似しているであろう。Frenkel 励起子の場合の計算は未だやつてないが、それと類似性のある phonon に対しては、第3図のような dispersion curve を得た。但し ω は振動数である。第3図から

第3図
amorphous solids, liquids
内の phonon の dispersion
curve の概形



amorphous solids, liquids 中の Frenkel exciton に就ても似たような振舞があるのではないかとということが予想される。勿論 phonon の場合と Frenkel exciton の場合は必ずしも一対一の対応がいつも成立っているとは考えられないので速断は出来ないが、検討すべきことのように思われる。第3図の結果は hierarchy 方程式の第1近似より得られるもので damping は次の近似の段階で取入れられることになる。このようなことも含めて、Frenkel exciton の dispersion curve の具体的な計算をやりたいと思つている。

混晶の光スペクトルに見られる Percolation

東北大・理 長 沢 信 方

アルカリハライド混晶に於ける、励起子による光吸収スペクトルの研究は、今日迄多くなされたが、近年塩化アルカリと沃化アルカリ混晶に於いて興味ある現象がみつ¹⁾けられた。即ち、少量の KI を混入した KCl では、母体 KCl の最底励起子帯の長波長側に孤立 I⁻ イオンによる局所励起子帯が現われるこ