

Vibration Induced Structures in the Electronic Absorption Spectra

豊 沢 豊 (東大物性研)

局在電子の光吸収帯には、格子運動との相互作用に由来する fine structure があらわれることがある。それには、(I) Jahn Teller splitting と、(II) フォノン構造とがある。構造の直接原因が(I)では電子に、(II)では格子にあること、又格子振動の量子性が (II) では本質的だが(I)ではそうでないこと、などの相異があるが、多重フォノン過程という意味では共通面もある。

(I) Jahn Teller splitting

局在電子の光学的遷移を考える。電子がおかれた場所の対称性により励起準位が縮重している場合、対称性の低い格子運動によつて励起準位は分裂する。しかし、格子運動の各瞬間には分裂していても、(1)振動の各 phase について熱平均をとり、(2)又無数にある振動モードとの相互作用を同時に考慮して吸収曲線を求めると、このような瞬間的分裂は跡形もなくなってしまうようにも思われる。しかし実はそうではなく、場合によつては吸収曲線も分裂することがある。

Franck-Condon近似及び電子格子相互作用の線型近似の枠内では、無限個の normal mode のかわりに、相互作用のしくみを考慮し、群論的考察にもとづいて導入した少数個の「interaction mode」、及び対応する少数個の「相互作用パラメター」を用いて、吸収曲線を論ずることができる。この interaction mode は、(a) inactive mode : 与えられた励起準位の縮重をのぞかないもの、(b) potentially active mode : 振動の各瞬間では準位を分裂させるが吸収曲線は分裂させないもの、(c) active mode : 準位分裂及びそれに由来する吸収曲線の分裂をも起させるもの、の三種に分類できる。あらゆる対称性の中心についてそれを検討してみると、吸収帯分裂の可能な型は唯二種に帰着できることがわかる。

豊沢 豊

福田（敦）らが系統的にしらべたアルカリハライド中の重金属による吸収帯を上記にもとづいて解析し、A吸収帯の二重構造、C吸収帯の三重構造と、それらの温度依存性とは、唯一つの相互作用パラメーターによつて consistent に説明できることを示した。

(II) フォノン構造

局在電子の光学的遷移においてフォノンを幾つか同時吸収又は放出することによつて吸収帯にあらわれる構造 (zero-phonon line, one phonon satellite, combination satellite 等) を、久保・豊沢の母函数法で考察した。上記の (I) で用いた相互作用パラメーターを normal mode の振動数でスペクトル分解した「相互作用函数」 $D(\omega)$ 、及び「相互作用強度」 $g \equiv \int d\omega D(\omega)(2\bar{n}_\omega + 1)$ を導入する ($\bar{n}_\omega$ は熱平衡でのフォノン数)。 $D(\omega)$ がわかれば、母函数、従つて吸収帯の形状も、簡単な公式で与えられる。 g は、電子の光学的遷移に際し、同時に吸収又は放出されるフォノンの平均数をあらわす。又吸収帯の中で zero-phonon line の占める相対強度は、 $\exp(-g)$ で与えられる。

$D(\omega)$ はいうまでもなく、振動数 ω での normal mode の密度と、局在電子との相互作用の強さとの積である。イオン性結晶の場合、局在電子の半径が格子常数に比し大ならば、電子は主として長波長の光学的フォノンと相互作用するので、 $D(\omega)$ はその振動数附近で鋭い山をもち、吸収帯にはそれにもとづく等間隔のフォノン構造があらわれる。(例：CdS の edge emission 等)。局在電子の半径が格子常数と同程度になれば、音響型フォノンとの相互作用 (short range) がより重要となり、 $D(\omega)$ は連続的になる上に、 g は極めて大きくなつて、吸収帯のフォノン構造は期待できない。このような結合では、古典的な Franck-Condon 近似が許される (例：アルカリハライドの F 吸収帯、(I) で述べた重金属イオンによる吸収帯)。遷移にあづかる電子が不純物電子の充分子殻にあれば (f, d 電子等)、 g は再び小さくなる。絶対零度では、one phonon satellite は $D(\omega)$ の形を殆んどそのまま反映したものとなる (例：MgO 中の V^{2+} の発輝帯)。このように、電子軌道半径の大小により、吸収帯の形状は全く異つた様相を示すことがわかる。又格子振動の局在モードがある

Vibration Induced Structures
in the Electronic Absorption Spectra

場合、それが局在電子と一次の相互作用をもてば、それによるフォノン構造が支配的になることもある。

〔註〕 (I)の詳細については、Y.Toyzawa & M.Inoue, J. Phys.

Soc. Japan 21 (1966), 1963 参照, (II) は未刊。