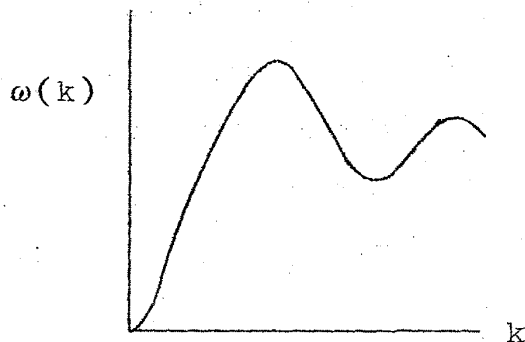


混晶の光スペクトルに見られる Percolation

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 の中の 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ゐる。

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けれ¹⁾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

長沢信方

とが知られている。又、 I^- イオンの濃度を増すと、これらの吸収帯の他に I^- イオン対等のクラスターによる吸収帯の成長することが実験的に実証された。ところが、更に I^- イオンの濃度を増加させると、ある濃度で吸収スペクトルの様子が一変し、 KI の固有吸収帯スペクトルと類似の構造が現われる。この変化はかなり狭い濃度領域で急激に起こる点が特徴的であつた。この現象は $NaCl-KI$ 系に於いても見られる。

この現象を説明するにあつて、張²⁾ は母体中の I^- イオン濃度がある値以下の場合には、大ていの I^- イオンはそれらの形成する有限の大きさを持つたクラスターに属するが、ある一定の濃度以上では I^- イオンが有限の大きさのクラスターに属する確率に比べて、無限の大きさ（系全体に広がつたの意）のクラスター（大陸と呼ぶことにする）に属する確率の方が大きくなるという、いわゆるパーコレーション（percolation）の概念³⁾ を導入し、これが光吸収スペクトルに現われたと考えた。即ち、有限のクラスターを形成する I^- イオンは母体のバンドギャップ間に局在した正孔準位を作り、これが局在励起子帯をもたらすが、パーコレーションが生じた後の濃度領域では、 I^- イオンは大陸を形成して、空間的にはある種の並進対称性を生じ、その電子状態もバンド性を帯びて来ると考えた。従がつて、これが KI の母体励起子帯に似た吸収帯が、パーコレーションの生じた後に現われる所以であると考えられる。

パーコレーションという現象の特徴は、最も多く分布するクラスターが有限サイズのものから大陸へ移行する際に、ある一定の臨界濃度 p_c の存在することである。Elliot⁴⁾ らの計算によれば、 p_c の値は

$$p_c(F.C.C) \simeq 0.18, \quad p_c(B.C.C) \simeq 0.22, \quad p_c(S.C) \simeq 0.28$$

の様に見積られている。もちろんこの臨界濃度では、大陸の他に小さな有限サイズのクラスターもかなりの数生き残つており、従がつてスペクトルの上でも局所励起子帯も現われていると考えられる。このことは、光吸収スペクトルの上からこの p_c を正確に決めることを困難にしている。しかしながら、 $KCl-KI$ 系では、 $0.23 \geq p_c \geq 0.20$ 、 $NaCl-KI$ 系では $0.10 \geq p_c \geq 0.05$ （但し p_c は KI の濃度として与えている。）の値が、得られたスペク

トルから推定される。KCl-KI 系の場合、Elliot らの計算値と良く一致している点は注目に値する。NaCl-NaI 系の場合、 p_c がやや小さいが、これが本質的なものか、実験上の問題かは今の所不詳である。

更に興味あることは、もし今迄述べて来た現象が I^- イオンに関するパーコレーションによるものであれば、当然塩素イオンに関するパーコレーションによるスペクトルの上で異状が見られることが期待されるが、実際には観測されない点である。これは塩素大陸による固有吸収帯がヨ素大陸によるものにうまつて区別出来ない為か、その他に本質的に現われ得ない原因がある為かは、今のところ分らない。

さて、以上の例の外に、アルカリハライド等の混晶系に於いて、パーコレーションによる光吸収スペクトルに現われる異状がみつけれられた例があるかを調べると、そういう例はほとんど見あたらない。ただややそれらしき例として KCl-TlCl⁵⁾ 系がある。この系では、KCl 中のいわゆる Tl^+ による有名な不純物吸収帯の他に、 Tl^+ の濃度の増加に伴ない各種の小さなクラスターによる吸収帯が現われ、やがて TlCl のバンド励起子が現われる。この様に不純物帯からバンド励起子帯への移行に際して、パーコレーションが生じていると考えると、 p_c は TlCl の濃度として、およそ $0.30 \geq p_c \geq 0.20$ と吸収スペクトルの上から見積られる。しかしこの系では、KCl と TlCl とで結晶構造に違いがある為に確定的な結論は得られない。

今一つの例として、 C_sI -KI⁶⁾ 系の場合を考える。この系では、KI の濃度にして 0.25 ~ 0.45 の間で吸収スペクトルに異状がみられる。もしこれをパーコレーションによるものと考えれば、 C_sI や KI の伝導帯の底がそれぞれ C_s^+ や K^+ に関係している為に、このパーコレーションによるスペクトルの異状は伝導帯に関係することになり興味深い。しかし、KI-NaI 系の光吸収スペクトルの研究⁷⁾ から、アルカリハライドの混晶では金属イオンによる伝導帯は互によく混じると考えられる為に、この系の場合、この異状は単なる結晶の相変化によるものと考えらるべきであろう。

いずれにせよ、ある系でパーコレーションが生じているか否かを予想する方法として、光吸収スペクトルの測定は有効であると云える。今後この目的で色々な系について光吸収スペクトルの測定をすることは興味あると共に、パーコ

長沢信方

レーションを直接実証しうる実験方法を考案する必要がある。

今回の研究会では以上の話題の他に、直接パーコレーションには関係ないが非周期系の励起子の問題として、近年技術的に可能となつた液体の固有吸収スペクトルの実験例をコメントとして紹介した。

1. 液体 X_e に固体 X_e にみられる励起子構造に似た構造が反射スペクトルの測定から認められること。⁸⁾
2. 水⁹⁾や液体ベンゼン¹⁰⁾の固有吸収スペクトルにプラズマの様な collective excitation によると思われる構造のみられること。
3. 液体 H_e ¹¹⁾にも液体固有の吸収帯のみつかつたこと。

この様に液体の固有吸収スペクトルの研究は、今後益々盛んになるものと考えられ、今日迄やや遅れていた液体に於ける電子状態の研究にとつて大いに有益であると考えられる。

参 考 論 文

- 1) N. Nagasawa : J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 1535
- 2) K. Chō and Y. Toyozawa : J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) Suppl. p.71
- 3) M. E. Fisher and J. W. Essam : J. math. Phys. 2 (1961) 609. 620
- 4) R. J. Elliott et al. Phys. Rev. Letters 5 (1960) 366
- 5) Karl-Jürgen Best : Z. Physik 163 (1961) 309
- 6) W. Martienssen : J. Phys. Chem. Solids 2 (1957) 202
- 7) K. Nakamura and Y. Nakai, J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 455
- 8) D. Beaglehole : Phys. Rev. Letters 15 (1965) 551
- 9) L. R. Painter et al. : ibid. 21 (1968) 282
- 10) M. W. Williams et al. : ibid 22 (1969) 1088
- 11) C. M. Surko et al. : ibid 23 (1969) 842