

固体の光吸収スペクトルにおける

局所性とバンド性

東大 物性所 豊沢 豊

§1. 序

原子内電子の光によるイオン化, 原子核反応などにおいて, その過程の起る確率又は断面積を入射粒子のエネルギー E の関数と考えると, 各 channel reaction の断面積はそれぞれの閾値 E_t から急に立ち上る。これは, 放出される自由粒子のエネルギーを $\varepsilon (\propto k^2, k$ は波数) とするとき, その状態密度:

$$\propto k^2 dk \propto \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (\varepsilon > 0)$$

が, 2 の channel reaction の終状態の状態密度に反映されるからである。従って断面積は $\sqrt{\varepsilon} \propto \sqrt{E - E_t}$ に比例して立ち上りを示すことが期待されるが, これは放出粒子と残留粒子との間に相互作用がないときだけ成立つておいて, 相互作用があるときはこの特異性が一般に変形する。ことが知ら

れている。

所以、固体内電子の場合には、有限長の(三つの)基本ベクトルを周期とする周期的ポテンシャル場の中を運動するため、そのエネルギー $\varepsilon(k)$ は波数 k の周期関数となり(いわゆるエネルギー帯又はバンドを形成する)、以下の様に極小、極大、鞍^点部~~部~~と4種の臨界値(極小のみを意味する閾値の代りにこの呼稱を用いる)があらわれる。外から何かの粒子を入射させて固体内電子を励起するとき、その過程の断面積は、入射粒子のエネルギーの関数として、これらの臨界値に対応する尖^点の特異性を示すであろう。その際、励起された電子と残された正孔との間の引力のため、これらの特異性は変形を受ける。さてこの引力は、電子・正孔間の束縛状態(エキシトン)又は準束縛状態の原因ともなるが、これらの状態は、結晶内の局所的原子配列を反映した、一種の局所的励起とみなされる。従って断面積スペクトルは、バンド性を反映した変形特異点と局所性を反映したピークとがあらわれ、その間には当然密接な相関がある筈である。

ここからは、固体内電子の光吸収スペクトルを主題として、バンド性と局所性の共存という観点から、特異性とその変形の問題をとりあげてみよう。

§2. 吸収係数

入射光子のエネルギー E の関数として、光吸収係数は

$$(1) \quad I(E) = \sum_j \delta(E - \varepsilon_j) |(\Psi_g | \sum_i P_i | \Psi_j)|^2$$

で與えられる。ここで Ψ_g, Ψ_j は巨視的系統内の N 電子系の基底及び励起状態、 ε_j は励起エネルギー、 P は電子の双極子能率演算子である。

電子・正孔内の相互作用を無視すれば、 ε_j は電子の充滿したバンド v から空いたバンド c へ、波数 k を保存して (まづ波数は極めて小さく無視できる) 電子を励起するに必要なエネルギーである：

$$(2) \quad \varepsilon_j = \varepsilon(k) \equiv \varepsilon_c(k) - \varepsilon_v(k) \quad (j \equiv (c, v, k))$$

ここで $\varepsilon_c(k)$ 及び $\varepsilon_v(k)$ は、各バンドのエネルギーを波数 k としてあらわしたもので、両者共に、従って又 $\varepsilon(k)$ も、 k の周期関数である。さて (c, v) の組を指定したとき、 $\varepsilon(k)$ は極小点 (M_0)、第一種の鞍部点 (M_1 , 一つの主軸方向に対して極大)、第二種の鞍部点 (M_2 , 二つの主軸方向に対して極大)、極大点 (M_3) の4種の停留点が存在する。終状態の状態密度

$$(3) \quad D(E) \equiv \sum_k \delta(E - \varepsilon(k))$$

は、これらの停留値(又は臨界エネルギー) E_t において、夫々
いづれが片側に、次のようないわゆる Van Hove 特異性を示
すことは、簡単に幾何学的考察から容易にわかる:

$$(4) \quad \begin{cases} M_0: & +\sqrt{E-E_t} & (E > E_t) \\ M_1: & -\sqrt{E_t-E} & (E < E_t) \\ M_2: & -\sqrt{E-E_t} & (E > E_t) \\ M_3: & +\sqrt{E_t-E} & (E < E_t) \end{cases}$$

(1)式において、遷移行列要素のエネルギー依存性には特異性
があらわれないとすると、吸収スペクトルに(4)のような特異
性をもちこたえる。実際、電子・正孔内相互作用の小さい半
導体ではこのような事情が成立つむと思われ、スペクトル
の特異点解析がバンド構造研究の有力な手がかりであった。

しかし電子・正孔内相互作用を考慮すると、(1)式には二つの
変化があらわれる。一つはエネルギースペクトル E_j に起る
変化、すなわち連続スペクトルより下にはあらわれる離散的な
束縛状態——exciton——であり、他は波動関数従って遷移
行列要素に起る変化である。後者は Van Hove 特異性の変
形をもちらすばかりでなく、又準束縛状態(共鳴準位)によ
るピークを生ずることがある。これらを前者、即ち真の束縛

状態と併せ、局所性による状態の共存という立場から考察する必要がある。

Ψ_j は励起された電子と残された正孔とが、相互作用の下で運動している状態をあらわす。光学的遷移の許されるのは、併進運動の波数 $\mathbf{K}$ が 0 の状態 Γ にあるから、相対運動の波動函数 $\phi_j(\mathbf{R}_n)$ だけを考える。 (1) の行列要素は

$$(5) \quad (\Psi_g | \Sigma M | \Psi_j) = N \sum_n \phi_j(\mathbf{R}_n) \int a_v(\mathbf{r}) P a_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r}$$

と與えられる。相対座標 $\mathbf{R}_n$ は格子点のみをとり、又 $a_{v,c}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ は、各格子点の波動函数の素材となる原子波動函数 (格子点 $\mathbf{R}_n$ にある原子の) である。 (5) の積分 P_n は、 $|\mathbf{R}_n|$ が大きくなると急激に減少する。 $\phi_j(\mathbf{R}_n)$, P_n をベクトル $|j\rangle$, $|P\rangle$ の n 成分と考えると、 (1) は

$$(6) \quad I(E) = \sum_j \delta(E - E_j) |\langle P | j \rangle|^2$$

$$= \pi^{-1} \text{Im} \langle P | \frac{1}{z - H} | P \rangle$$

$$(z \equiv E - i\epsilon \quad \epsilon \rightarrow +0)$$

と書ける。 z 中の H は電子正孔の相対運動 ($\mathbf{K} = 0$ とし) のハミルトニアンであり、固有値 (2) の $E(\mathbf{k})$ と與えられる。 $\mathbf{K}$ と、電子正孔内の相互作用 V

とわかれる。しかし我々は、 H をこのようにわけるかわりに、
次のようにくりぬき法を用いる。

§3. 共存の関係

相対運動の座標 R_n を、原点 $R_n^{\equiv 0}$ を中心として、適当に内部の格子点 (i) と外部の格子点 (e) とに分け、(6)式にあてはめるエネルギー行列 H を、 (i) または (e) に足を含む部分 $H^{(i)}$, $H^{(e)}$ と、両者にまたがる部分 H' とに分けよう：

$$(7) \quad H = H^{(i)} + H^{(e)} + H' = H_0 + H'$$

固有方程式

$$(8) \quad H^{(i)} |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle$$

$$(9) \quad H^{(e)} |k\rangle = E_k |k\rangle$$

の解は、夫々内部又は外部でのみ振幅を持ち、 H_0 の固有解に
もたつていて、両者あわせて完全系をつくる。 $|\alpha\rangle$ は内部での
局所的な解を與え、また $|k\rangle$ は、無限大の空間 ($N \rightarrow \infty$) の
中が持つ定バント的な状態が、中央にある有限大の空洞の影響
を受けたものである。

$V_{m,n}$ が short range potential であるば、内部を適当に
大きくとり、 $|k\rangle$ が連続スペクトルに属するものとする

ととみ替える。同様に P_n の外部で C とみ替えることができる。そのとき $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ の正交性を利用すると, (6)

$$(10) \quad \langle P | \frac{1}{z-H} | P \rangle = \sum_{\alpha, \alpha'} \langle P | \alpha \rangle \langle \alpha | \frac{1}{z-H} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | P \rangle$$

と書くことができるが, 恒等式

$$\begin{aligned} \frac{1}{z-H} &= \frac{1}{z-H_0} + \frac{1}{z-H_0} H' \frac{1}{z-H_0} + \frac{1}{z-H_0} H' \frac{1}{z-H_0} \times \\ &\quad \times H' \frac{1}{z-H} \end{aligned}$$

で両辺の α, α' に属する行列要素を計算する際, 同一性質を用いると

$$\langle \alpha | \frac{1}{z-H} | \alpha' \rangle \equiv X_{\alpha\alpha'}$$

$$= \frac{1}{z-E_\alpha} \left\{ \delta_{\alpha\alpha'} + \sum_{\alpha''} f_{\alpha\alpha''} X_{\alpha''\alpha'} \right\}$$

となる

$$(11) \quad \sum_{\alpha''} \left\{ z \delta_{\alpha\alpha''} - (E_\alpha \delta_{\alpha\alpha''} + f_{\alpha\alpha''}) \right\} X_{\alpha''\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}$$

が得られる。そこで

$$(12) \quad f_{\alpha\alpha''}(z) \equiv \langle \alpha | H' \frac{1}{z-H_0} H' | \alpha'' \rangle = \sum_k \frac{H'_{\alpha k} H'_{k\alpha''}}{z-E_k}$$

であり、その対角要素 ($\alpha'' = \alpha$) で $z = E_\alpha$ とおいたときの実数部及び虚数部は、局所的な解 $|\alpha\rangle$ の接触エネルギー H' を通じて外部に逃げてゆくためのエネルギーの“ずれ”と“ほけ”とを與えるので、行列 G を“ずれほけ行列”と呼ぶことにする。

このずれほけをとり入れた内部のエネルギー行列を対角化しよう：

$$\begin{aligned}
 (13) \quad & \{T^{-1}(H^{(i)} + G(z))T\}_{\alpha\alpha'} \\
 &= \sum_{\alpha\alpha'} (T^{-1})_{\alpha\alpha} (E_\alpha \delta_{\alpha\alpha'} + G_{\alpha\alpha'}(z)) T_{\alpha'\alpha'} \\
 &= \delta_{\alpha\alpha'} \{ \bar{E}_\alpha(E) + i \tilde{\Gamma}_\alpha(E) \}
 \end{aligned}$$

$G(z)$ が non-Hermitian であるため、変換 $T(z)$ は non-unitary である。 $\tilde{\Gamma}_\alpha(E) \geq 0$ は簡単に証明できる。変換(13)によって連立方程式(11)は簡単に解くことができる、その解を(10), (6)に入れて

$$(14) \quad I(E) = \sum_\alpha \tilde{F}_\alpha(E) \frac{1}{\pi} \frac{\tilde{\Gamma}_\alpha(E) + \bar{A}_\alpha(E) \{E - \bar{E}_\alpha(E)\}}{\{E - \bar{E}_\alpha(E)\}^2 + \{\tilde{\Gamma}_\alpha(E)\}^2}$$

が得られる。ただし $\tilde{F}_\alpha$ および $\bar{A}_\alpha \tilde{F}_\alpha$ は夫々

$$(9.5) \quad \sum_{\alpha, \alpha'} \langle P | \alpha \rangle T_{\alpha\alpha'} (T^{-1})_{\alpha'\alpha} \langle \alpha' | P \rangle$$

の実数部および虚数部をあらわす。

(14) 式で $\sim$ をつけた量のエネルギー依存性を無視すると、右辺の各成分は、強度 $\bar{F}_\lambda$ 、半値幅 $\bar{\Gamma}_\lambda$ 、非対称度 $\bar{A}_\lambda$ 、ピークエネルギー $\bar{E}_\lambda$ の非対称ローレンツ型曲線と興える。 λ は内部の状態 $|\alpha\rangle$ か、それ以外の行列 G_j によりくみかえられた局所状態をあらわす。一方 $\bar{F}(E)$ および $\bar{A}(E)$ は吸収強度 $D(E)$ に比例するから、(14) は Van Hove 特異性を示すことがわかる。(§4参照)

このようにして固体の光吸収スペクトルは、局所性という縦系とバリエーション性という横系で織った一枚の織物のようなものであることがわかる。吸収スペクトルを局所的なものとバリエーション的なものの和の形で書くことはあまり意味がない。すなわち additivity は成り立たない。むしろ一方が他方を modulate する方が正しい形で存在しているのである。

§4. Van Hove 特異性の変形 (metamorphism)

(12) 式の「 δ 」の部分に

$$(16) \quad G_{\alpha\alpha'}^{(B)}(E) = \pi \sum_k H'_{k\alpha} H'_{k\alpha'} \delta(E - \epsilon(k))$$

で與えられ、一般に (4) に與えられる Van Hove 特異性をもつ。“すれ”の部分と、“ほけ”の部分と分散関係

$$(17) \quad G_{\alpha\alpha'}^{(S)}(E) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int \frac{dE'}{E - E'} G_{\alpha\alpha'}^{(B)}(E')$$

で結ばれるから、各型の停留値において、(4) のかわりに

$$(4') \quad \begin{cases} M_0: & -\sqrt{E_t - E} & (E < E_t) \\ M_1: & +\sqrt{E - E_t} & (E > E_t) \\ M_2: & +\sqrt{E_t - E} & (E < E_t) \\ M_3: & -\sqrt{E - E_t} & (E > E_t) \end{cases}$$

の形の特異性を示す。従つて結局 (14) は、いつれの型の停留値に於いても一般に

$$(18) \quad \alpha_- \sqrt{E_t - E} \quad (E < E_t), \quad \alpha_+ \sqrt{E - E_t} \quad (E > E_t)$$

の形の特異性を示し、第1図に與えられるように α_+ , α_- の正負に應に4つの型に分類される。(4) の Van Hove 特異性は α_+ , α_- のいつれか一方が0に等する特別の場合に過ぎない。

第1図の複素平面における偏角は、散乱における phase shift と関係をもつ量である。電子正孔内の引力ポテンシ

γ の C から次第に強くなるに従って、吸収スペクトルの
 Van Hove 特異性は、夫々の本来の型 (第1図の $M_0, M_1,$
 M_2, M_3 のいずれか) から出発して右まわりの変位してゆく
 ことを証明できる。第2図はこのように事柄を示す吸収スペ
 クトルの計算例である。引力ポテンシャル V の変化と共に、
 M_1, M_2 における特異性が第1図の矢印の方向に従って変形
 してゆき、又これが、双鳴型ピークの成長及び移動との間に
 密接な相関をわづらっていることがわかる。

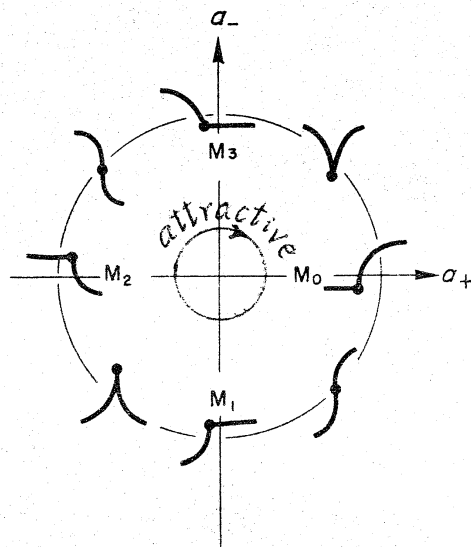
このような現象は、固体の吸収スペクトルの解析に極めて
 重要な意味をもつが (a) γ のようなバンド内遷移の基礎吸
 収スペクトルばかりでなく、(b) 不純物に誘起された格子振動の
 赤外吸収スペクトル、(c) 局在電子による光吸収スペクトルの
 phonon side band などもあらわれる、がかなり一般的
 な現象にあることがわかる。

上記の Van Hove 特異性の変形 —— (別式で與えられる) ——
 は、正確にいえば相互作用 V が short range の場合 (上記
 の (b), (c) はこれに属すると考えよう) にだけ成立つ。
 long range potential (上記の (a) は実はこの場合にも属す
 る) に対する特異性の変形を求めるのにはかなりむづかしい問
 題で、たとえばクーロン相互作用の場合、 M_0 と M_3 の変形
 は解析的に求められているが、鞍部系における変形がどうよ

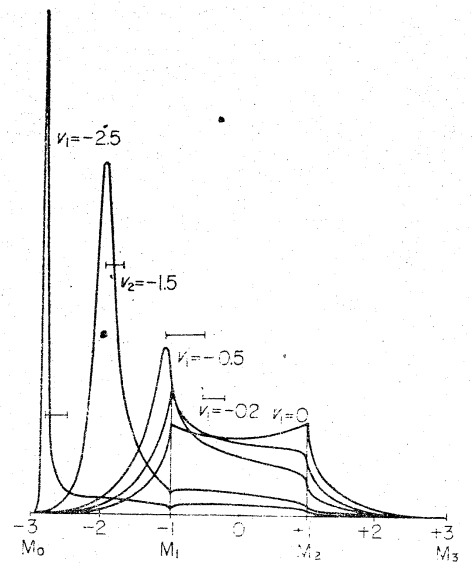
うなものであるが、数学的に解かれていないこと、しかしそれを解くことは固体分光学におけるきわめて重要な問題であることを認しておく。

又特異性の変形を、バート構造の解析性という関数論的の観点から考察することにより、この問題に対する理解を一段深めることかひきくるのではないかと、この問題提起をしておきたい。

[文献] Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki and E. Hanamura: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 1337; 1349.



第1図



第2図