

講 義

光と物質の相互作用—III

光 吸 収

尾 中 龍 猛

筑波大学名誉教授

(1987年10月21日受理)

Interaction of Light with Matter—III

Optical Absorption

Ryumyo ONAKA

Professor Emeritus, Tsukuba University

1. は じ め に

光と物質の相互作用の中で最も基本的なものは、物質による光の放射と、光の吸収である。この両者は、一つの事象の逆行現象である。物質と電磁場を一つの系にまとめて考えると、これらは系の中で起こる両者の間のエネルギーのやりとりで、系全体のエネルギーは不変である。

光が物質に吸収されると、そのエネルギーは、多くの場合、熱エネルギーに変わるが、場合によっては再び光として放出されたり、光電子放射に使われたりする。これらについては別講で解説されることと思う。

2. ランバート・ベールの法則

以下では、光学測定を試料は、吸収はあるが透明で、均質等方的であると仮定する。物質中に、波長程度あるいはそれ以上の大きさの粒子が浮いていると、光はそれによって散乱される。散乱光は、吸収光の場合と違って、何回も散乱を繰り返すので、試料は混濁し、光学的減衰の取扱いが容易ではないからである。

透明な媒質で光が吸収される場合、レーザー光のような極端に強い光でなければ、吸収量は入射光の量に比例する。入射光は平行な光束で、 z 方向に進むとし、深さ z と $(z+dz)$ の間の薄層を通るとき、光の強度の変化は、入射光の強さを $I(z)$ とすると

$$-dI(z) = \mu \cdot I(z) dz \quad (1)$$

となる。これを積分すると、

$$I = I_0 \exp(-\mu z) \quad (2)$$

を得る。ここで I_0 は $I(z=0)$ である。 μ は (長さ)⁻¹ のディメンジョンを持ち、物質の吸収係数と呼ばれる。また光の強度が深さ z に対して指数的に減衰するこの法則は、ランバート (Lambert) の法則と呼ばれている。

物質が溶液のような場合、溶質に特有の吸収は、溶質の濃度に関係する。多くの場合、 μ は溶質の濃度 c に比例する。

$$\mu = \alpha c \quad (3)$$

c を mol/l で示した場合、 α をモル吸収係数という。

(3)の関係式は、ベール (Beer) の法則と呼ばれ、(2)式を

$$I = I_0 \exp(-\alpha c z) \quad (4)$$

と書いたとき、この法則は、ランバート・ベールの法則と呼ばれる。

ランバートの法則は、不均質な媒質や混濁溶液では成り立たない。また、ベールの法則も、溶質の光学的性質が濃度によって変化する場合には成り立たない。たとえば、溶質分子間に力が作用して単独の分子とは異なる光学的物質を作る場合などで、醋塩を作るイオン等ではよく観測される。

光を吸収する分子が、空間的に拡散している場合、(3)式で、 c を単位体積中の分子の数とすると、 α は面積のディメンジョンを持つ量となり、1個の分子当たりの吸収能を表わす。これを分子の吸収断面積という。

3. スペクトル線の強度

原子や分子のエネルギー単位は、離散的な場合が多い。

また、古典的共鳴子としての電子の場合でも、摩擦による減衰が小さければ、鋭い線状のスペクトルを持っている。このような場合のスペクトル線の強度はどうか。

古典論では、原子に束縛されている電荷 $(-e)$ 、質量 m の電子 (自由振動の角周波数 ω_0) に外界から電磁波 $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ が作用すると、電子の変位 x は、運動方程式

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \{(-e)/m\} E_0 \exp(-i\omega t) \quad (5)$$

の解

$$x = \frac{\{(-e)/m\} E_0}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \exp(-i\omega t) \quad (6)$$

で与えられ、とくに $\gamma = 0$ のときは、

$$x = \{(-e)/m\} \{1/(\omega_0^2 - \omega^2)\} E_0 \exp(-i\omega t) \quad (7)$$

である。原子の偏極率 α は

$$\alpha = (-e)x(t)/E(t) \quad (8)$$

で定義されるので、

$$\alpha = (e^2/m) \{1/(\omega_0^2 - \omega^2)\} \quad (9)$$

となる。

量子論では、(9)式に対応して、原子の偏極率は

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_k \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2} \quad (10)$$

となる。ここで f_{kn} は振動子強度と呼ばれるもので、

$$f_{kn} = (2m/3\hbar)\omega_{kn} |\mathbf{r}_{kn}|^2 \quad (11)$$

で定義される。ここで $\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar$ で、 \mathbf{r}_{kn} は電子座標の行列要素である。(9)と(10)式を比較すると、振動子強度の物理的意味がわかる。1個の電子に対しても、量子論では数多くの遷移があるので、原子の偏極率も各遷移に分配され、その総和が古典論の電子1個に対応しているのである。この意味で、振動子強度の総和則

$$\sum_k f_{kn} = 1 \quad (12)$$

も当然のこととして理解できる。また、光学吸収に関係する電子が N 個あれば、総和則は

$$\sum_k f_{kn} = N \quad (13)$$

となる。

最も簡単な原子、水素原子の場合の振動子強度の値を各遷移に対して図示すると図1(a) ($n=1$ よりの遷移)、同(b) ($n=2$ よりの遷移)となる。 $n=2$ は原子の基底状態ではなく、励起状態でより低いエネルギー準位 $n=1$ への遷移が可能で、これは吸収でなく、放射となる。放射に対して、振動子強度は負の値をとるものとする。総和則が成立する。準位に縮重のある場合 (スピンを考慮しないとき、 $1s$ は1重、 $2p$ は3重縮重である)、振動子強度としては、初めの状態では単一の状態をとり、終りの状態に対しては、縮重度を乗じて計算される

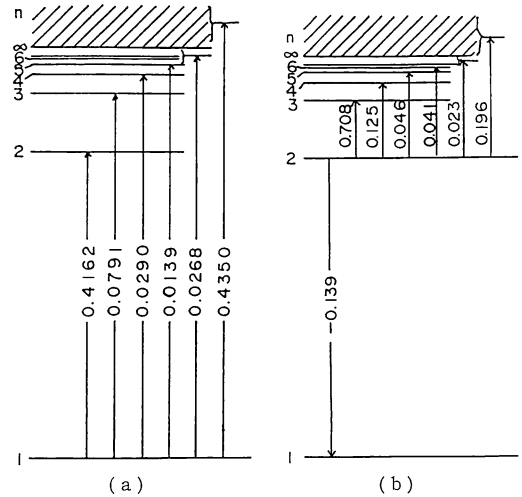


図1 水素原子における $n=1$ および $n=2$ からの各遷移に対する振動子強度

ので、 $n=1$ と $n=2$ の間の振動子強度の値が図1の(a)と(b)とで違っている。

量子論では、第1講で示されているように、原子の定常状態は、時間的に $\exp(\pm i\omega t)$ の形で振動する電磁場によって乱され、準位間に遷移を引きおこす。その遷移の確率は、フェルミの黄金律

$$w_{n \rightarrow k} = (2\pi/\hbar) |H_{kn}'|^2 \rho(E_k) \delta(E_k - E_n - \hbar\omega) \quad (14)$$

で与えられる。 k 準位が離散的であれば、 $\rho(E_k) = 1$ とすればよい。電磁場の強さは、電界 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ が

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \{ \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \} \quad (15)$$

で与えられているとすると、強度は

$$I(\omega) d\omega = (c/2\pi) |\mathbf{E}_0(\omega)|^2 d\omega \quad (16)$$

で与えられ、遷移の確率は

$$w_{n \rightarrow k} = (2\pi e^2/\hbar^2 c) I(\omega_{kn}) |\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}_{kn}|^2 \quad (17)$$

となる。 \mathbf{e} は \mathbf{E}_0 方向の単位ベクトルである。 \mathbf{e} と \mathbf{r}_{kn} の間の角 θ が、でたらめに分布しているときは、 $\overline{\cos^2\theta} = 1/3$ であるから

$$w_{n \rightarrow k} = (2\pi e^2/3\hbar^2 c) I(\omega_{kn}) |\mathbf{r}_{kn}|^2 \quad (18)$$

となる。この値を単位の電磁場エネルギーの場合に換算したものは、アインシュタインの B 係数である。エネルギー密度は $I(\omega)/c$ であるので、

$$B_{n \rightarrow k} = (2\pi e^2/3\hbar^2) |\mathbf{r}_{kn}|^2 \quad (19)$$

となる。またアインシュタインの A 係数、すなわち自発放射の確率は B 係数の $(2\hbar\omega_{kn}^3/\pi^2 c^3)$ 倍であるので、

$$A_{k \rightarrow n} = (4e^2\omega_{kn}^3/3\hbar c^3) |\mathbf{r}_{kn}|^2 \quad (20)$$

となる。この逆数は k 準位の寿命である。スペクトル線に、エネルギーで規格された形状関数 $S'_{kn}(E)$

$$\int S_{kn}(E) dE = 1 \quad (21)$$

を用いると、

$$\begin{aligned} w_{k \rightarrow n}(E) &= A_{k \rightarrow n} S_{kn}(E) \\ &= (4e^2 E_{kn}^3 / 3\hbar^4 c^3) |\mathbf{r}_{kn}|^2 S_{kn}(E) \end{aligned} \quad (22)$$

を得る。ただし、 $E_{kn} = \hbar\omega_{kn}$ である。またエネルギー E における吸収断面積は

$$\sigma_{n \rightarrow k}(E) = (4\pi^2 e^2 / 3\hbar c) E_{kn} |\mathbf{r}_{kn}|^2 S_{kn}(E) \quad (23)$$

で与えられる。したがって、光吸収をする原子の密度を N とすれば、吸収係数 μ は

$$\begin{aligned} \mu_{n \rightarrow k}(E) &= N \sigma_{n \rightarrow k} \\ &= (4\pi^2 e^2 / 3\hbar c) N |\mathbf{r}_{kn}|^2 E_{kn} S_{kn}(E) \end{aligned} \quad (24)$$

で与えられる。

4. スペクトル線の幅

吸収スペクトルでも、放射スペクトルでも、原子のスペクトル線は、多くの場合、鋭い線スペクトルである。しかし、大型の分光器や、干渉計のような、分散も分解能も高い分光器を用いて観測すると、スペクトル線はすべてある幅をもって広がっている。分光器自身の不完全さや不十分な分解能によって生じる幅は論外であるが、スペクトル線自身が不可避免的に持っている幅がある。その原因を列挙すると、

1) 自然幅：離散的な単位でも、単位自身が広がって、ある分布をしているために現われる幅で、幅の原因は単位の寿命である。エネルギー最低の基底状態を除くと、各単位には、それより低エネルギーの単位が一つ以上あり、それらの単位へ自発遷移する確率をもっている。この確率の総和

$$\sum_k w_{kn} \equiv W_n \quad (25)$$

の逆数

$$\tau_n = 1/W_n \quad (26)$$

を n 単位の寿命という。基底状態では寿命は無限大であると考えてよい。

量子論によれば、単位の寿命、すなわちその単位に止まっている時間の大きさ (Δt) と、単位のエネルギー値の不確定さ (ΔE) — 単位の広がり — とは、不確定性原理のパートナーであり、不確定性原理

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (27)$$

を満足しなければならない。有限な寿命 Δt をもつということは、有限な単位の広がり ΔE をもつことで、寿命が短くなるほど、単位の広がりは大きくなる。遷移に関係する単位の一つもしくは双方が広がっていれば、ス

ペクトル線は幅をもつことになる。

自然幅によるスペクトル線の強度分布は、ローレンツ形で

$$I(\omega) = I_{\max} / \{(\omega_0 - \omega)^2 + (\Gamma/2)^2\} \quad (28)$$

の形で表わされ、半値幅は Γ である。この形は比較的裾の部分が広く広がっている。前に述べた ΔE は $\hbar\Gamma$ の程度の量である

2) ドプラ幅：ガス態の原子や分子は、互いに飛び交っていて、観測者に対してある程度の速さで近づき、または遠ざかっている。この速さの分布はマックスウェル・ボルツマン分布をしており、原子・分子の質量 (M) と温度 (T) の関数として表わされる。観測者に対して相対的に運動しているため、スペクトル線はドプラ効果によって多少波長がずれ、スペクトル線の形は次の分布をする。ただし、 k はボルツマン定数である。

$$I(\omega) = I_{\max} \exp\left[-\frac{Mc^2}{2kT} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0^2}\right] \quad (29)$$

半値幅は

$$\Delta\omega_D = 2\omega_0 \sqrt{(2 \ln 2) kT / Mc^2} \quad (30)$$

で与えられる。放電などによって発光するスペクトル線では、 T は発光中の原子・分子の運動エネルギーをきめている温度で比較的高く、吸収スペクトルの場合は常温または冷却気体の温度である。

ガス態でも、その密度が高いと、ドプラ効果の他に分子間衝突によるエネルギー準位の変化や、遷移過程の中断によって生ずる見かけ上の寿命の短縮によるスペクトル線の幅の広がりを持つ。

分子の励起状態のなかには、前期解離のような特別の事情によって、単位の寿命が著しく短くなる場合もあり、そのためにある特定のスペクトル線の幅が他のスペクトル線よりはるかに広がっている場合もある。

これとは反対に、連続発振レーザー光のような場合では、放射光は原理的には無限につづく正弦波で、スペクトル線の形は δ 関数的で、その幅は無視できるほど小さい。

5. 原子・分子の吸収スペクトル

原子・分子の吸収スペクトルは、放射スペクトルに比べると、はるかに簡単な構造になっている。それは、吸収スペクトルでは、遷移の始状態が、基底状態またはそれに近い状態に限られているからである。原子・分子が熱平衡の状態にあると、各単位の占有率 (原子・分子がその単位にある割合) は、熱力学的正準分布しており、その単位の縮重度 g とボルツマン因子 $\exp(-E/kT)$ の積に比例している。この積をすべての単位について和

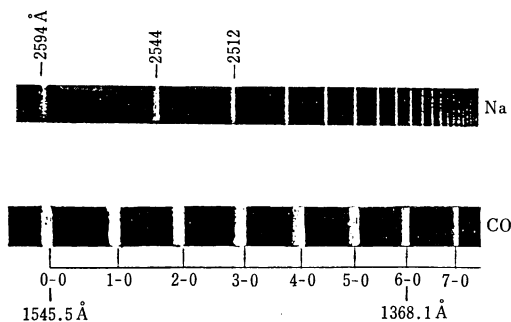


図2 Na原子およびCO分子の吸収スペクトル
(CO: $X^1\Sigma^+v=0 \rightarrow A^1\Pi v=0$)

をとったものを分配関数 (partition function) Z といふ。したがって、エネルギー E_i をもつ i 準位にある原子・分子の数 n_i は、総数を N として、

$$n_i = N g_i \exp(-E_i/kT) / \sum_j g_j \exp(E_j/kT) \\ = (N/Z) g_i \exp(-E_i/kT) \quad (31)$$

となる。

原子の場合、基底状態からすぐ上の状態までのエネルギー差は、数 eV (エレクトロンボルト) の程度の大きさをもつ場合が多い。一方常温では、 kT の値は約 1/40 eV であるから、原子はほとんどすべて、遷移の始状態では基底準位にあると考えてさしつかえない。

二原子分子 (O_2, N_2 等) では、電子準位としては、第1励起準位の高さは原子と同じく、基底状態から数 eV 上にあるが、振動準位の間隔は 0.1 eV の程度であり、回転準位の間隔は 1/100 eV 程度である。したがって、吸収スペクトルの始状態としては、回転励起項は含まれているのが普通で、物質によっては振動励起状態も現われる場合もある。しかし、始状態が電子衝突などによって強く励起されている放射スペクトルに比べれば、吸収スペクトルははるかに簡単である。例として、図2にNa原子とCO分子の吸収スペクトルの写真を示す。

6. 固体の吸収スペクトル

固体の吸収は、固体を作っている原子、イオンすべてが関与している基礎吸収と、局在中心、すなわち格子欠陥や不純物イオンによる吸収に大別することができよう。前者は、関与する原子数が多いために、吸収係数はきわめて大きく、電子項遷移の場合には、その値は 10^6 cm^{-1} にも達する。化合物半導体やイオン結晶では、格子振動によってイオン分極を生じ、この振動が電磁場と相互作用をする。この結果生ずる吸収は、格子振動の周波数で起こるので、一般に赤外部に現われる。

不純物イオンや格子欠陥による吸収は、それらの濃度に比例するので、基礎吸収に比べると強度は弱い。基礎吸収のない波長領域に現われる場合は、非常に目立った存在で研究もしやすい。吸収係数として $10^0 \sim 10^9 \text{ cm}^{-1}$ 程度の試料で研究が行なわれている。

7. 色中心

格子欠陥による固体吸収の代表的なものは、色中心 (color center) で、KCl, LiF 等、イオン結晶をX線やγ線で照射することによって作られる。1920年代より、ポール (R. W. Pohl) らによって、ゲッチンゲン大学で精力的に研究が進められ、色中心、Farbzentren と名付けられた。その後、世界各地で研究が行なわれ、日本でも現在物理学会の一分科を作っている。KCl 単結晶をX線照射するか、またはアルカリ金属蒸気中で融点近くまで熱すると、無色の結晶が赤紫色に着色する。これは 550 nm 付近を中心とした鐘形の吸収帯を生じたため、F中心と呼ばれる。種々のアルカリハライドに対する吸収帯の位置と形を図3に示す¹⁾。

KCl 等のアルカリハライドは、面心立方格子を持つ結晶で、KCl では、 K^+ イオンと Cl^- イオンが、交互に単純立方格子点の上に並んでいる。着色された結晶では、ところどころの Cl^- イオンがなくなっており、電気的中性を保つために、その場所に電子が1個ずつ捕えられている。この電子に対するポテンシャルは、まわりのイオン群によって作られているが、結果的には欠陥格子点に陽電荷がある。そのために捕捉された電子は、水素原子に似た軌道をもつことになり、その $1s \rightarrow 2p$ 遷移が F 帯吸収となって現われる。吸収帯が鐘状で、広い幅を持っているのは、周囲のイオンの振動の影響であり、高温になるほど吸収帯の幅は大きくなる。

色中心は、F中心から研究がはじまったが、その後多くの種類の着色中心が見つげられた。陰イオン欠損の代りに陽イオン欠損の中心は、紫外部に吸収帯をもつので V 中心と名付けられた。色中心には、単純なものだけでなく、2個以上集まってできた複合中心 (M, N, R 等)

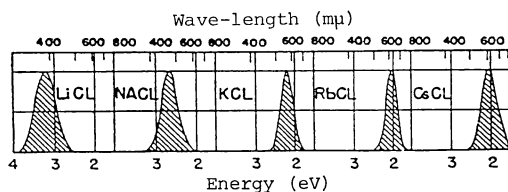


図3 いろいろなアルカリハライドにおけるF中心の吸収帯

や、電子捕捉のない α 中心など、数多くの中心があり、その構造や性質が明らかになっている。

色中心や不純物中心の数(濃度)は、吸収帯の振動子強度が知られていると算出できる。すなわち、(24)式で濃度 N と吸収係数 μ が結ばれているからである。

固体中の中心の場合、注意しなければならない点は、着色中心や不純物中心に作用する電場は、局所場 E_{loc} であって、平均電場 E ではないことである。また、吸収帯は幅が広いので、吸収帯の強度は光子のエネルギーについて積分されなければならない。アルカリハライド中のF中心の場合には、等方媒質の局所場、すなわちローレンツ局所場を用いることができる。結果として、

$$N_F f_{n \rightarrow k} = \frac{nmc}{2\pi^2 e^2 \hbar} \left[\frac{E}{E_{loc}} \right]^2 \int \mu_{kn}(E) dE$$

$$= 8.21 \times 10^{16} (\text{cm}^{-3}) \frac{n}{(n^2+2)^2} \int \mu_{kn}(E) dE \quad (32)$$

を得る。分母の $(n^2+2)^2$ は、ローレンツ局所場から入った因子で、分子の n は媒質の中で光の速度が $1/n$ になった効果である。F吸収の振動子強度は、 $0.7 \sim 0.8$ 程度であることが知られているので、われわれは簡単にF中心濃度 N_F を(32)式によって計算できる。この式は最初スマキュラ(A. Smakula)によって導かれた²⁾。

8. 不 純 物 中 心

透明な固体の中に不純物イオンが入ると着色する。サイダー瓶が青緑色をしていたり、ビール瓶が茶褐色をしていたりするのは、不純物として含まれている鉄イオンによるもので、酸化度によって色が違っている。

結晶中の不純物イオンの光学的性質が最も詳細に調べられているのは、アルカリハライド中の Tl^+ 形イオンである。アルカリハライドでは、電子の充満している最高のエネルギー帯は、ハロゲン p 電子からなる価電子帯で、その直上にある電子が空になっている伝導帯は、アルカリイオンの s 電子よりできていますと考えられ、その間の禁制帯—結晶を構成するイオンの単位の全くない所—の幅は、マードルングポテンシャルによって広がっており、 $6 \sim 10$ eV にも達している。不純物イオンの中で起こる遷移は、この禁制帯の中に納まるため、詳しい研究が可能である。

代表的な例として、KCl 中に含まれる Sn^{2+} イオンの吸収スペクトルを図4に示す³⁾。 Sn^{2+} の基底状態は $(5s)^2 \ ^1S_0$ で、最も近い励起は $5s$ 電子の1個が $5p$ 状態に移った $(5s)(5p) \ ^3P_0, \ ^3P_1, \ ^3P_2$ 状態である。この

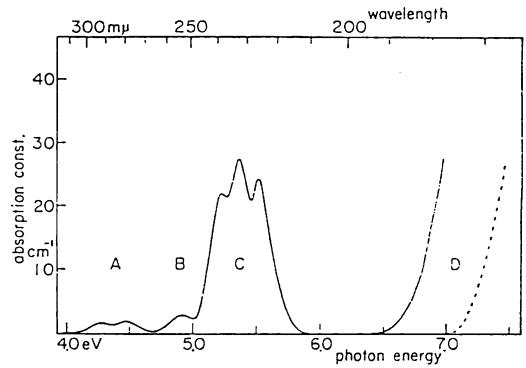


図 4 KCl: Sn^{2+} の吸収スペクトル

うち 3P_0 への遷移は、完全に禁止されているので、吸収としては現われず、 3P_2 状態への遷移も、原子的には禁止されているが、 $J=2$ という状態は、まわりのイオンの振動によって、近くの $J=1$ の状態が混入するので、弱い吸収帯となって現われる。図中に示された A, B, C 吸収帯は、それぞれ、 $^3P_1, \ ^3P_2, \ ^1P_1$ 状態への遷移である。D吸収帯は、後述の励起子吸収が、不純物イオンの影響を受けてエネルギーが下がったため現われたものである。A帯、C帯に構造のある理由は、 $^3P_1, \ ^1P_1$ 状態はともに3重縮重の状態であるが、周りのイオンの振動の影響を受けて単位が分離し、その分離が時間的に平均されてもお影響を残す、いわゆる動的ヤーン・テラー効果の結果現われたものと解釈されている。

不純物イオンの吸収として興味深いのは、遷移金属イオンの場合である。これは、すべていくつかの d 価電子を持っている。不純物イオンを囲む近接イオンによって作られる場は、結晶場と呼ばれる。アルカリハライドのような結晶中では、不純物イオンの受ける結晶場も対称性がよくて、 x, y, z に対して等価であるので、 p 電子の単位は3重であるが分離は起きない。ところが、 d 電子のエネルギー単位は、波動関数の形が $(xy), (yz), (zx)$ 形の ϵ 電子と $(x^2-y^2), z^2$ 形の γ 電子とに分離する。これは、 d 電子の波動関数が、後者では周囲のイオンの方向を向き、前者ではその中間の方向に伸びているため、周囲のイオンが負イオンの場合には後者のほうがエネルギーが高い。さらに d 電子は1種の d 電子で10個まで一つの原子に入ることができ、軌道角運動量とスピ角運動量の結合の仕方によって複雑なエネルギー単位をもつことになり、スペクトルにも複雑な変化が見られる。

さらに、蛍光体などで用いられるいくつかの f 価電子を持った希土類イオンも興味深い。しかし、これらの f

電子は、その外側に8個程度の *s*, *p* 価電子でシールドされているので、結晶場の影響は小さく、自由イオンに近い吸収スペクトルを示す。

結晶の対称性の低い場合、結晶場の対称性も低く、そのために、吸収スペクトルは異方性を持ち、偏光方向によって吸収スペクトルが違ってくる。このことは、結晶の構造の研究に有力な情報を提供する。

9. 基礎吸収 I : 電子帯間吸収

固体の紫外基礎吸収を理解するためには、まずそのエネルギー帯構造を知っておく必要がある。原子や分子と違って、固体や液体では、電子のエネルギー単位は、ある幅にわたって広がっており、エネルギー帯を作っている。一つのエネルギー帯には、構成原子の各単位に対して、その原子の数だけ独立な単位が集まっており、1 cm³ の結晶でもその数は 10²² にも達する。一つのエネルギー帯の中で単位のエネルギー値に差のあるのは、電子の運動エネルギーと解釈することもでき、その運動量 $\hbar\mathbf{K}$ に依存している。ただし、結晶の中では、電子に作用するポテンシャルは、周期的に大きく変化する場であり、また電子波が結晶中を伝播するには、隣接する原子間の電子波動関数の重なりが重要な要素であるので、結晶中の電子は自由電子とはかなり違った性格を持っている。

結晶中の電子のエネルギーを、電子の波動ベクトル \mathbf{K} ($|\mathbf{K}|=2\pi/\lambda$) の関数として表わした図を、結晶のエネルギー帯図という。結晶中では、 \mathbf{K} は当然異方性をもっており、その対称性は、結晶構造の対称性と密接に関係している。 \mathbf{K} が大きくなり、波長が隣接格子間隔より小さくなった場合は、各格子点での波の位相は、より長い波長の波で代表させることができ、違いはエネルギー

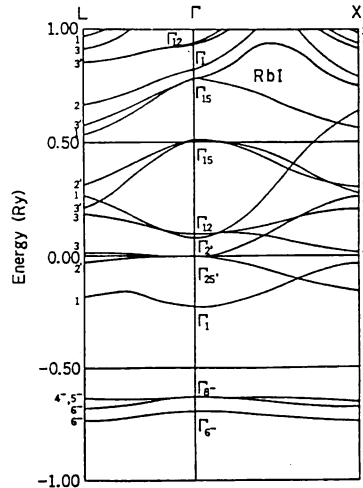


図 6 RbI のエネルギー帯図

の値だけである。このように、最も単純な波動で代表させたエネルギー帯図を還元エネルギー帯 (reduced zone) 図という。また、それで表わされる \mathbf{K} の範囲を第1ブリルアン帯 (first Brillouin zone) という。

図5に面心立方結晶の第1ブリルアン帯の形を示す。図中対称性のよい点や線には、それを示す記号が付けられている。

結晶は3次元で、それにエネルギー軸を加えると4次元となり、エネルギー単位を紙上に図示することは不可能であるので、ふつうは \mathbf{K} の特別な線に沿って、エネルギーを \mathbf{K} の関数として示している。例として、RbI のエネルギー帯図を図6に示す⁴⁾。 \mathbf{K} 空間の座標 $(2\pi/a)$ (0, 0, 0) の点が Γ , $(2\pi/a)(0, 0, 1)$ の点が X, $(2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$ の点が L と呼ばれている。ただしここで *a* は格子間隔である。図6は、 Γ と X, Γ と L を結ぶ直線 *A* と *A'* に沿って、電子のエネルギーの変化を示したものである。 Γ 点で見て、-0.7 Ry (1 Ry=13.6 eV) 付近にあるエネルギー単位 Γ_8^- と Γ_6^- はハロゲンイオン I⁻ の 5*p* 電子のエネルギー単位で、二つにわかれているのは、スピン-軌道相互作用による。これらの単位は、ハロゲンイオンが (5*p*)⁶ の状態になっているので、電子で完全に満たされた単位である。これに反して、上位にある単位、 Γ_1 , $\Gamma_{25'}$, $\Gamma_{2'}$, Γ_{12} ... 等はすべて空の単位である。したがって光学吸収によって結晶が励起されるには、少なくとも Γ_8^- と Γ_1 のエネルギー差 (5.5 eV) 以上のエネルギーが必要であることがわかる。電子の充填しているエネルギー帯の中、上部にあるものは、原子の価電子で構成されており、価電子帯 (valence band) と呼ばれる。電子が空になっているエネルギー帯では、

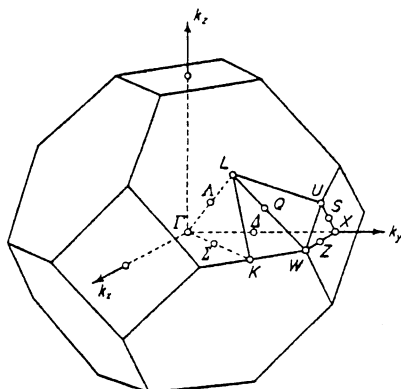


図 5 面心立方格子の第1ブリルアン帯の形と対称性のよい点および線の名称

電子が自由に動きまわることができ、したがって電気伝導を示すことができるので、伝導帯 (conduction band) と呼ばれる。上記 RbI の例では、 Γ_8^- や Γ_6^- は価電子帯で、上位にある Γ_1 , $\Gamma_{25'}$ や $\Gamma_{2'}$ は伝導帯である。図には示されていないが、 Γ_8^- や Γ_6^- の下方に、原子の内殻電子によって作られた内殻電子帯がある。内殻電子帯の電子は、隣接イオン間で電子の波動関数の重なりが小さく、相互作用も小さいので、固体を構成しても準位の広がり (準位の幅) は狭い。

光吸収によってエネルギー帯相互間に電子遷移が起きるときは、価電子帯から伝導帯へ電子が励起される場合が多い。X線や軟X線のように光子のエネルギーが大きい場合には、内殻準位の電子が伝導帯へ励起される場合もある。

固体中では、多数の原子が存在し、しかも互いに相互作用をしているので、第1次近似では、固体の電子波動関数はこれらの電子の波動関数の積で作られた反対称一次結合、すなわち、スレーター行列式で表わされる。基底状態の波動関数 Ψ_0 と、その中の1電子が励起して作られた励起状態の波動関数 Ψ' は、

$$\Psi_0 = (1/\sqrt{N!}) |\phi_{\nu} \mathbf{K}_1(\mathbf{r}_1) \alpha(1) \phi_{\nu} \mathbf{K}_1(\mathbf{r}_2) \beta(2) \dots \dots \phi_{\nu} \mathbf{K}_i(\mathbf{r}_n) S(n) \dots \dots \phi_{\nu} \mathbf{K}_N(\mathbf{r}_{2N}) \beta(2N)| \quad (33)$$

$$\Psi' = (1/\sqrt{N!}) |\dots \dots \phi_{\nu} \mathbf{K}_f(\mathbf{r}_n) S(n) \dots \dots | \quad (34)$$

となる。ここで N は結晶を構成する電子の数であり、 ϕ は電子の軌道関数、 S はスピン関数で $\alpha (m_s = +1/2)$ または $\beta (m_s = -1/2)$ のどちらかである。上記では n 番目の価電子が i 状態から f 状態の伝導帯電子へ励起された場合である。

吸収の強度は、原子の場合と同様、フェルミの黄金律 (14)式を用いて計算される。ただし、結晶の場合は、エネルギーの保存則の他に、運動量の保存則が要求されるが、吸収される光子の運動量 $h\nu/c = 2\pi\hbar/\lambda$ は一般に電子の運動量 $\hbar\mathbf{K}$ に比べるとはるかに小さいので、 \mathbf{K} は遷移の前後で不変と考えてよい。したがって、(14)式は

$$w_{v \rightarrow c} = (2\pi/\hbar) |\langle v | \mathbf{H}' | c \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \hbar\omega) \quad (35)$$

と変形される。

摂動項 H' として、以前は最も簡単な形 $(\mathbf{E} \cdot (-e)\mathbf{r})$ で考えてきたが、より正確に記述すると、固体のような多電子系では、

$$H' = \frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \hat{\mathbf{p}}_i \quad (36)$$

である。ここで \mathbf{A} は電磁場を表わすベクトルポテンシ

ャルで、電界 \mathbf{E} は $\mathbf{E} = -(1/c)\dot{\mathbf{A}}$ で与えられる。 $\hat{\mathbf{p}}$ は運動量演算子である。電磁場の波長 ($\lambda = 2\pi/|\mathbf{K}|$) は、可視・紫外光では原子の大きさ $|\mathbf{r}|$ に比べるとはるかに大きいので、 \mathbf{A} はその波動因子 $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = 1 + i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} + \dots$ の第1項のみをとって、空間的に一様とする近似が適用できる。そのとき、これは電気的雙極子を与える。また $\hat{\mathbf{p}}$ の行列要素は、 $\hat{\mathbf{r}}$ の行列要素と

$$\mathbf{p}_{mn} = im\omega_{mn}\mathbf{r}_{mn} \quad (37)$$

の関係で結ばれている。したがって、(36)式の行列要素は、位相を除き、

$$H'_{mn} = \sum_{i=1}^N (-e)\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_{imn} \quad (38)$$

となり、以前の取扱いと一致する。

結晶の価電子帯も伝導帯もそのエネルギーは \mathbf{K} によって大きく変わっている。ある値の $\hbar\omega$ に対して、(35)式の δ 関数

$$\delta\{E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \hbar\omega\} \quad (39)$$

の条件を満足する状態がどの程度の密度で集まっているかが、帯間遷移の強度を支配することになる。すなわち

$$w_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\nu, c} \int_{E_2} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} |H'_{\nu c}|^2 \delta\{E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \hbar\omega\} \right. \\ \left. = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{\nu c}|^2 \left[\frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E_c - E_v = \hbar\omega} \frac{dS}{\nabla_{\mathbf{K}} \{E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K})\}} \right] \quad (40)$$

ここで dS は $E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) = \hbar\omega$ を満足する \mathbf{K} 空間での曲面での面素である。[]内は結合状態密度 (joint

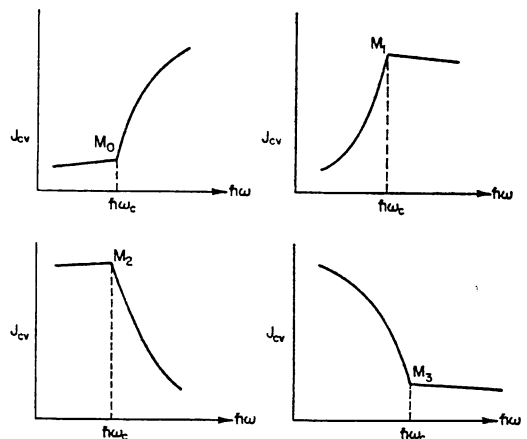


図 7 van Hove 特異性の付近の結合状態密度の変化 $E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K})$ の曲面の主軸方向の曲率を $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ とするとき、その正負の組合せで形がきまる。M₀ (+++), M₁ (++-), M₂ (+--), M₃ (---)

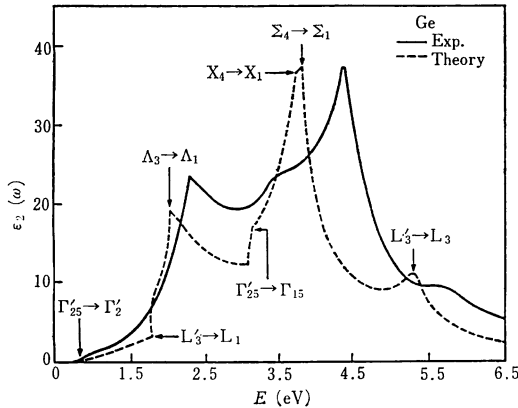


図 8 Ge の ϵ_2 スペクトルとその理論計算の比較
点線は理論計算による解析結果である。

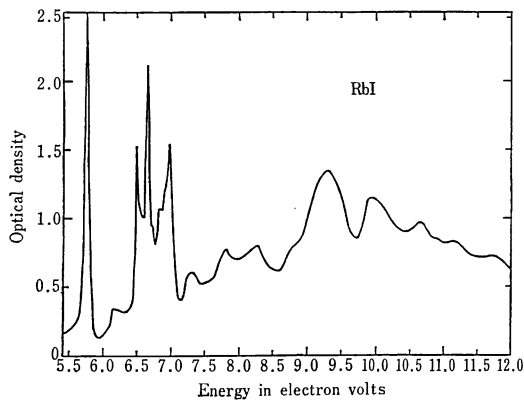


図 9 RbI の基礎吸収スペクトル

density of state) と呼ばれ、因子 2 はスピン縮重度である。積分の分母がゼロになるのは、同じ \mathbf{K} に対して、 $E_c(\mathbf{K})$ 面と $E_v(\mathbf{K})$ 面が平行になっているときで、その近傍で結合状態密度がエネルギーとともに急激に変化する。これをバンホーブ (van Hove) 特異点という。バンホーブ特異点は、 \mathbf{K} 空間の中で、価電子帯と伝導帯の曲面の曲がり方によって、図 7 に示された M_0, M_1, M_2, M_3 形に分類されている。状態密度の形は、そのまま吸収スペクトルの形に反映するので、吸収スペクトルからエネルギー帯構造を調べることができる。 M_0 は、特異点でエネルギー差が極小の場合であり、 M_3 は極大の場合である。 M_1, M_2 は鞍形になっている場合である。一例としてゲルマニウムにおける $\epsilon_2(\omega)$ のスペクトルの実測値と理論計算の結果を比較して図 8 に示す⁵⁾。ブリルアン帯の中のいろいろな点で遷移が起きていることを示している。誘電率の虚数部 ϵ_2 と吸収係数 μ は

$$\mu = (\omega / nc) \epsilon_2 \quad (41)$$

の関係で結ばれているので、吸収スペクトルもこの図に近い。

RbI の例では、基礎吸収の立上りは Γ_8^- 、 Γ_6^- から Γ_1 への遷移であり、理論的には M_0 形で、吸収は $(\omega - \omega_0)^{1/2}$ の形で立ち上がるはずであるが、実際には、図 9 のようになっている、吸収端付近に 4 個の鋭いピークをもっている⁶⁾。これは、帯間遷移が多体効果によって変形し、励起子を作る吸収に変わったためである。

励起子とは、帯間遷移によって電子のエネルギーが増加し、その軌道直径が大きくなったとき、電子の去った場所にできた正電荷と、飛び出した電子の負電荷の間にクーロン引力が作用し、電子は結晶中でお完全に自由になることができず、束縛された状態に留まっているものである。励起された電子の軌道が、以前と同じ単位胞の中に止まる場合はフレンケル型と呼ばれる。この場合でも、結晶を構成する各単位胞は等価であるので、励起場所は結晶中を走り回ることができる。結晶の誘電率が大きく、正孔と励起電子の間のクーロン引力が弱いと、励起電子の軌道は生まれた単位胞からはるかに離れた場所を回転するものとなり、ちょうど水素原子の構造のようになる。このような励起子は、ワニヤ型と呼ばれる。ワニヤ型では、水素原子と同様に多数の吸収線が系列を作るのが見られる。アルカリハライドの励起子は、フレンケル型とワニヤ型の中間にあると考えられる。

10. 基礎吸収 II : 格子振動吸収

化合物結晶、とくにイオン結晶では、格子振動によって、完全にまたは部分的にイオン化している構成原子が振動すると、電荷の振動を伴うので、その周波数の電磁波と相互作用をする結果、光学吸収が誘起される。格子振動は、電子振動よりはるかに周波数が低く、吸収は赤外領域に現われる。

イオン結晶の格子波には、隣接する正負のイオンが並

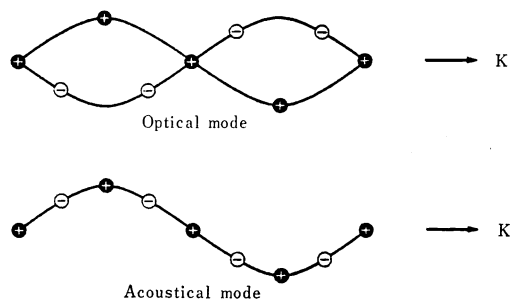


図 10 格子振動の音響型と光学型

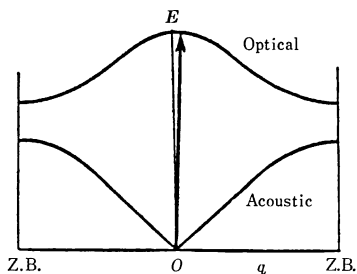


図 11 1 次元イオン結晶の格子振動のエネルギー

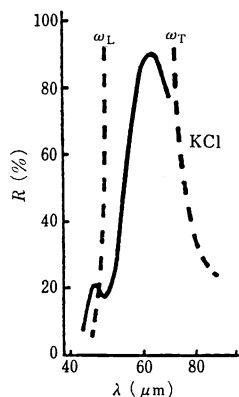


図 12 KCl の反射スペクトル
理論的には ω_L と ω_T の間で
100% になるはずである。

んで同じ方向に振動している音響型振動と、反対方向に振動している光学型振動とがある (図 10)。格子波のエネルギーを波動ベクトル q の関数として模式的に示すと図 11 のようになる。光子の運動量が小さいので、光学吸収はほとんど $q=0$ の付近に限られる。すなわち、図中矢印で示された遷移が光学吸収として観測される。正負イオンの逆方向の運動は、結晶を偏極させるので、イオン振動は、電子振動とは別の誘電率の原因となり、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \{\omega_T^2 / (\omega_T^2 - \omega^2)\} \{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)\} \quad (42)$$

となる。 ω_T は $q=0$ のときの光学型振動の周波数であり、 $\epsilon(\infty)$ は電子振動だけによる誘電率である。縦波の振動数 ω_L を

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 \epsilon(0) / \epsilon(\infty) \quad (43)$$

で定義すると、 $\epsilon(\omega)$ は ω_T と ω_L との間で負の値をとることになり、この領域では電磁波は結晶中に侵入する

ことができない。すなわち、入射波は結晶表面で全反射する。例として、KCl の反射率のスペクトルを図 12 に示す。アルカリハライド結晶の板 2 枚を少し離して対立させ、この間に斜めに光を入射させると、通過した光は物質特有の疑似単色光となる。これを残留線 (Reststrahlen) と呼び、よい分光器のなかった時代に赤外モノクロメータとして用いられた。

11. 非線形吸収

今までの取扱いでは、光吸収は入射光の強度に比例する場合だけを取り上げてきた。これは通常光の場合、ほとんど適用できる。しかし、最近レーザーの出現によって、光の強度の 2 乗や 2 光源の強度の積に比例する、いわゆる非線形吸収が観測されるようになった。

線形光学吸収の基礎として用いてきたのは、フェルミの黄金律であるが、これは原子と電磁波の相互作用を 1 次の摂動として取り扱ったものである。摂動の 2 次まで入れた効果は、1929 年にメーヤー (Goepfert Mayer) によって計算されていたが⁷⁾、1961 年 2 光子吸収が Eu を含む CaF_2 結晶で観測された⁸⁾。

非線形現象については、このシリーズの後の講義で詳しく取り扱われるので、簡単な歴史的事項を述べるにとどめる。

12. おわりに

この講義の基礎 I, II と光吸収を担当した。紙数制限もあり、結果として舌足らずで不十分なものになってしまったことをお詫びしたいし、読者のご叱正もお願いしたい。

文 献

- 1) R. W. Pohl: Kolloidztschr, **71** (1934) 257.
- 2) A. Smakula: Z. Phys., **59** (1930) 603.
- 3) A. Fukuda, K. Inohara and R. Onaka: J. Phys. Soc. Jpn., **19** (1964) 1274.
- 4) A. B. Kunz: J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970) 265.
- 5) D. Brust, J. C. Phillips and G. F. Bassani: Phys. Rev. Lett., **9** (1962) 94.
- 6) K. Teegarden and G. Baldini: Phys. Rev., **155** (1967) 896.
- 7) M. G. Mayer: Nature, **17** (1929) 732.
- 8) W. Kaiser and C. G. B. Garrett: Phys. Rev. Lett., **7** (1961) 229.