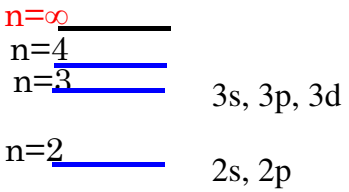
光量子エレクトロニクス特論

1. 電磁気学の復習
2. 量子力学の復習
3. 状態ベクトルとシュレディンガー方程式
4. 時間依存のシュレディンガー方程式
5. 密度行列法
6. 電子と光の相互作用-古典振動子モデル
7. 電子2準位系とブロッホ方程式
8. 電子2準位系におけるコヒーレント光非線形効果
9. 2原子分子のエネルギー準位
10. 固体のエネルギー準位
11. 光学遷移と次元性
12. 光学遷移におけるクーロン相互作用の効果
13. フラーレンの電子状態と光学遷移
14. ナノチューブの電子状態と光学遷移
15. まとめ

二原子分子のエネルギー準位: LCAO－MO法

原子





水素原子:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$H\psi = E\psi$$

波動関数$\psi(n, l, m)$

エネルギー $E_n = -R\frac{1}{n^2}$



LCAO－MO法

分子の波動関数←原子の波動関数の足し合わせ

Linear Combination of Atomic Orbitals－Molecular Orbitals

原子A、Bの波動関数→$|\varphi_A>,|\varphi_B>$



原子A、Bからできる二原子分子の波動関数$|\psi>$

$|\psi>=c_A|\varphi_A>+c_B|\varphi_B>$とおき、分子の正しい波動関数（固有関数）と近くなるようにc_A, c_Bを求める。



$$|\psi>=c_A|\varphi_A>+c_B|\varphi_B>$$

正しい波動関数→

系のハミルトニアンHの

エネルギー固有値Eに対応する波動関数。

$$H|\psi>=E|\psi>$$

↓

$$<\psi|H|\psi>=E<\psi|\psi>$$

$|\psi>$が規格化（$<\psi|\psi>=1$）されていれば、

$$E=<\psi|H|\psi>$$

しかし、$|\psi>=c_A|\varphi_A>+c_B|\varphi_B>$

の c_A, c_B が未決定

$$<\psi|H|\psi>=E<\psi|\psi>$$

$$E=\frac{<\psi|H|\psi>}{<\psi|\psi>}$$

基底状態に対する正しい$|\psi>$は最小のエネルギーEを与える。

変分法

$|\psi>$を推定→ Eを計算→$|\psi>$を変えて試す

これ以上、エネルギーが低くならない$|\psi>$を見つける。

→　正しい波動関数の近似解

変分法によるエネルギー固有値および波動関数の導出

$|\psi>=c_A|\varphi_A>+c_B|\varphi_B>$ を E の式に代入

$$E=\frac{<\psi|H|\psi>}{<\psi|\psi>}=\frac{(c_A<\varphi_A|+c_B<\varphi_B|)H(c_A|\varphi_A>+c_B|\varphi_B>)}{(c_A<\varphi_A|+c_B<\varphi_B|)(c_A|\varphi_A>+c_B|\varphi_B>)}$$

$$=\frac{c_A{}^2H_{AA}+2c_Ac_BH_{AB}+c_B{}^2H_{BB}}{c_A{}^2+2c_Ac_BS+c_B{}^2}$$

を最小にする c_A, c_B を求める。

ここで

$$H_{ij}=<\varphi_i|H|\varphi_j>$$

$$S=<\varphi_A|\varphi_B>$$

$$E=\frac{c_A{}^2H_{AA}+2c_Ac_BH_{AB}+c_B{}^2H_{BB}}{c_A{}^2+2c_Ac_BS+c_B{}^2}$$

を c_A, c_B について極小とする

↕

$$\frac{\partial E}{\partial c_A}=0,\quad \frac{\partial E}{\partial c_B}=0$$

エネルギー極小を与えるc_A、c_Bの条件:

$$\begin{cases}\dfrac{\partial E}{\partial c_A}=c_A(H_{AA}-E)+c_B(H_{AB}-SE)=0\\ \dfrac{\partial E}{\partial c_B}=c_A(H_{AB}-SE)+c_B(H_{BB}-E)=0\end{cases}$$

永年方程式

行列の形に書き直す

$$\begin{pmatrix}H_{AA}-E & H_{AB}-SE\\ H_{AB}-SE & H_{BB}-E\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_A\\ c_B\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\ 0\end{pmatrix}$$

行列h

$c_A=c_B=0$以外のc_A、c_Bが存在する

⇔　行列hの行列式　$|h|=0$

行列hの行列式　$|h|=0$　からいえること

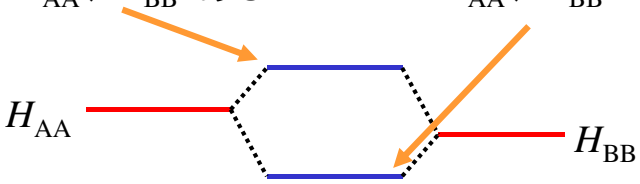
$$\begin{vmatrix} H_{AA}-E & H_{AB}-SE \\ H_{AB}-SE & H_{BB}-E \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{AA}-E)(H_{BB}-E)-(H_{AB}-SE)^2=0$$

$$(H_{AA}-E)(H_{BB}-E)=(H_{AB}-SE)^2$$

右辺>0　なので、

$E>H_{AA}$、H_{BB} あるいは　$E<H_{AA}$、H_{BB}



非対角項のH_{AB}，Sの意味は？→φ_A、φ_Bの重なり

$$\begin{pmatrix} H_{AA}-E & H_{AB}-SE \\ H_{AB}-SE & H_{BB}-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

重なりがゼロ　→　H_{AB}，Sがゼロ0のとき

$$\begin{pmatrix} H_{AA}-E & 0 \\ 0 & H_{BB}-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} (H_{AA}-E)c_A=0 \\ (H_{BB}-E)c_B=0 \end{cases}$$

明らかに、$E_1=H_{AA}$　　$(c_{A1}, c_{B1})=(1, 0)$

$E_2=H_{BB}$　　$(c_{A2}, c_{B2})=(0, 1)$

H_{AB}，Sがゼロのときの解の意味は？

波動関数の広がり＜原子間距離

二つの原子の波動関数の重なりが無視できる

$E_1=H_{AA}$　$(c_{A1}, c_{B1})=(1, 0)$　$|\psi_1>=|\varphi_A>$

$E_2=H_{BB}$　$(c_{A2}, c_{B2})=(0, 1)$　$|\psi_2>=|\varphi_B>$

$|\psi_1>=|\varphi_A>$



$(c_{A1}, c_{B1})=(1, 0)$

エネルギー　H_{AA}

$|\psi_2>=|\varphi_B>$



$(c_{A2}, c_{B2})=(0, 1)$

エネルギー　H_{BB}

二つの原子それぞれの波動関数そのもの

→　分子になっていない。

行列Hの要素の物理的意味

A原子の波動関数のエネルギー	波動関数の重なりの影響
波動関数の重なりの影響	B原子の波動関数のエネルギー

対角項：孤立原子のエネルギーに対応

非対角項：分子になって原子の波動関数に重なりが現れることの影響を表す

二原子分子の分子軌道を求める例

分子軌道 $|\psi>=c_A|\varphi_A>+c_B|\varphi_B>$

のエネルギーE_n、重み係数c_{An}、c_{Bn}を求める

$$\begin{pmatrix} H_{AA}-E & H_{AB}-SE \\ H_{AB}-SE & H_{BB}-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

を満たす、E、c_A、c_Bを求める。

原子A、Bは同種で波動関数のエネルギーは縮退しているとする

→ $H_{AA}=H_{BB}=E_0$

エネルギーEを求める。

$$\begin{pmatrix} E_0-E & H_{AB}-SE \\ H_{AB}-SE & E_0-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

行列hの行列式＝0

$$\begin{vmatrix} E_0-E & H_{AB}-SE \\ H_{AB}-SE & E_0-E \end{vmatrix}=0$$

$$(E_0-E)^2=(H_{AB}-SE)^2$$

$$E_\pm-E_0=\pm(H_{AB}-SE) \quad \Rightarrow \quad E_\pm=\frac{E_0\pm H_{AB}}{1\pm S}$$

$E_+=\dfrac{E_0+H_{AB}}{1+S}$での$c_A$、$c_B$を求める。

$$\begin{pmatrix} E_0-E_+ & H_{AB}-SE_+ \\ H_{AB}-SE_+ & E_0-E_+ \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A^+ \\ c_B^+ \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$ に $E_+=\dfrac{E_0-H_{AB}}{1+S}$ を代入。

$$\begin{pmatrix} E_0-\dfrac{E_0+H_{AB}}{1+S} & H_{AB}-S\dfrac{E_0+H_{AB}}{1+S} \\ H_{AB}-S\dfrac{E_0+H_{AB}}{1+S} & E_0-\dfrac{E_0+H_{AB}}{1+S} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A^+ \\ c_B^+ \end{pmatrix}=0$$

$$=\frac{E_0S-H_{AB}}{1+S}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A^+ \\ c_B^+ \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$c_{A1}-c_{B1}=0$ より $c_A^+=c_B^+$

同様に $E_-=\dfrac{E_0-H_{AB}}{1-S}$では、 $c_A^-=-c_B^-$

固有値 $E_+=\dfrac{E_0+H_{AB}}{1+S}$に対して： $c_A^+=c_B^+$

固有値 $E_-=\dfrac{E_0-H_{AB}}{1-S}$に対して： $c_A^-=-c_B^-$

大きさ1の波動関数(固有ベクトル)を求める。

E_+に対して：

$c_A^+=c_B^+$ を $c_A^{+2}+c_B^{+2}=1$に代入。

$c_A^{+2}+c_A^{+2}=1 \Rightarrow \cdots\cdots \Rightarrow c_A=\pm\dfrac{1}{\sqrt{2}}$

$+\dfrac{1}{\sqrt{2}}$を採用して、 $c_A^+=c_B^+=\dfrac{1}{\sqrt{2}}$

E_-に対しても同様にして　　、$c_A^- = \frac{1}{\sqrt{2}}$、$c_B^- = -\frac{1}{\sqrt{2}}$

以上をまとめて、

エネルギー　$E_+ = \frac{E_0 + H_{AB}}{1 + S}$、

重なり係数　$c_A^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}$、$c_B^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}$

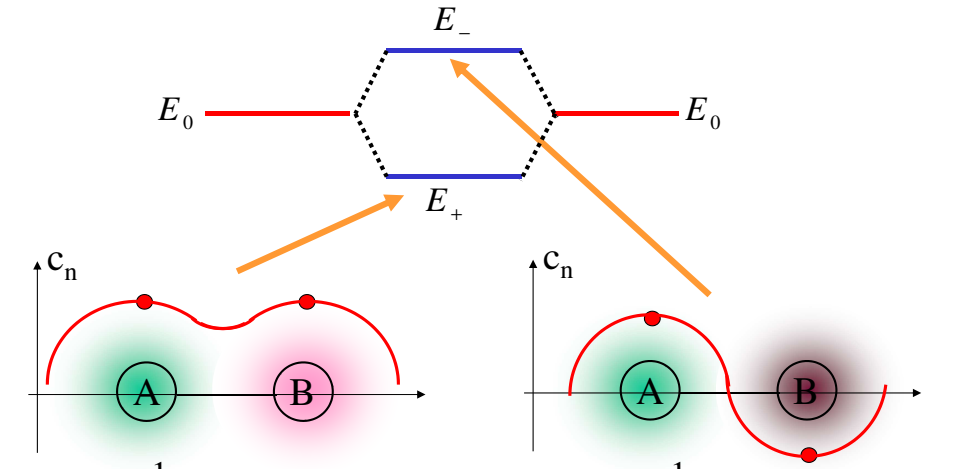
エネルギー　$E^- = \frac{E_0 - H_{AB}}{1 - S}$、

重なり係数　$c_A^- = \frac{1}{\sqrt{2}}$、$c_B^- = -\frac{1}{\sqrt{2}}$

$$|\psi_+> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_A> + |\varphi_B>)$$

$$|\psi_-> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_A> - |\varphi_B>)$$

結合状態と反結合状態



$$|\psi_+> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_A> + |\varphi_B>)$$

結合状態

$$|\psi_-> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_A> - |\varphi_B>)$$

反結合状態