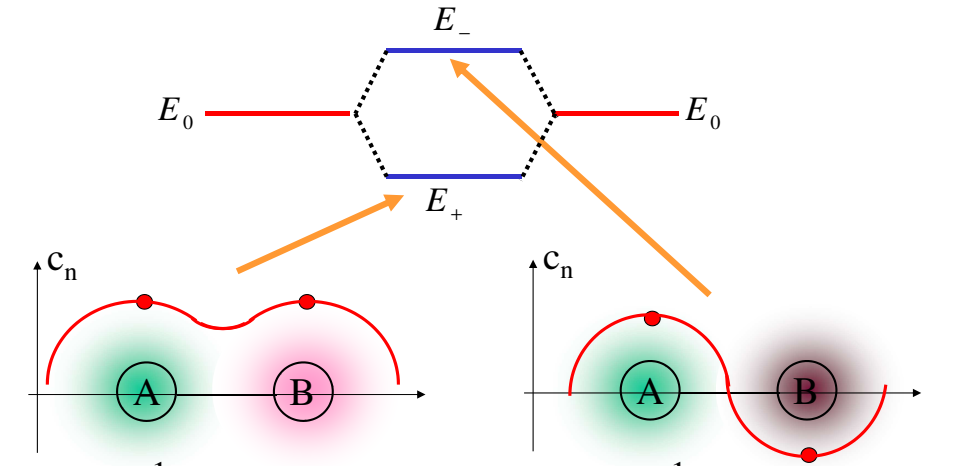
光量子エレクトロニクス特論

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

結合状態と反結合状態



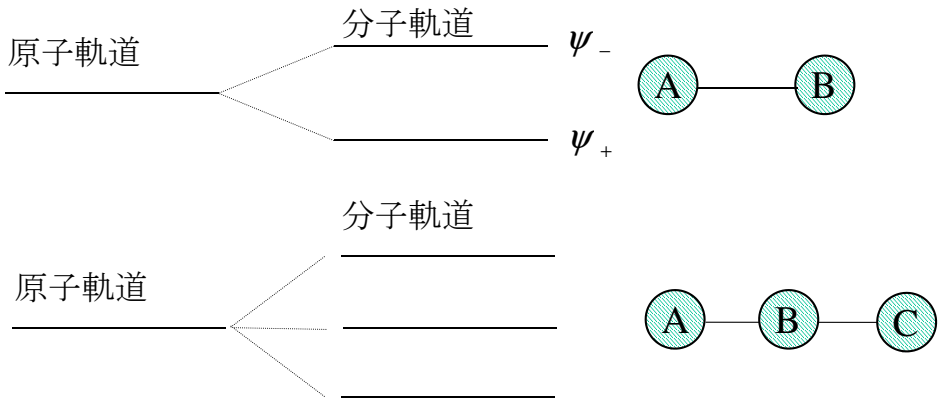
$$|\psi_+> = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_A> + |\varphi_B>)$$

結合状態

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

反結合状態

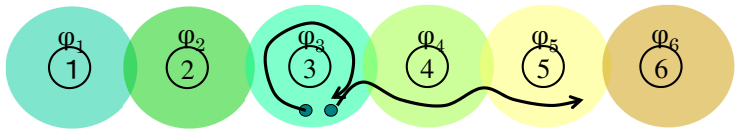
一般的に、一つの原子軌道からできる分子の準位の数　＝　分子を構成する原子の数



結晶：大きな数N個の分子から出来ている。

固体のエネルギー準位

孤立原子の波動関数から出発するモデル



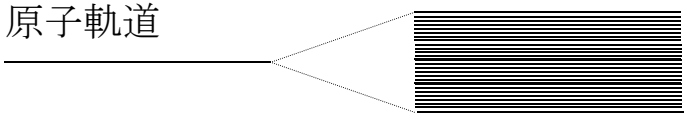
孤立原子から出発する考え方
(tight binding approximation)

結晶中には多くの原子が含まれている。

その数をN個とすると、
結晶中でのエネルギー準位は、N個に分裂する。

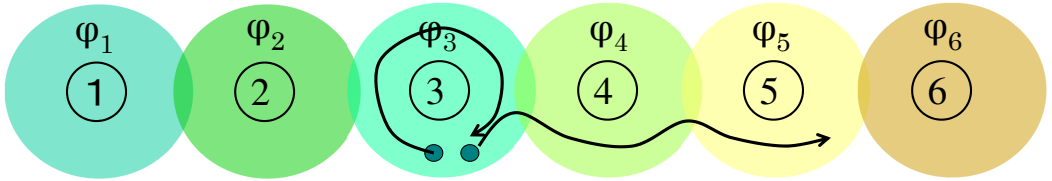
Nは大きな数
→エネルギー準位は接近し、ほぼ連続。
連続したエネルギー準位 → バンドと呼ぶ。

バンドの生成



結晶中でのエネルギー準位に対応する波動関数は？

結晶中では原子間隔が近い
→ 隣り合う原子の電子の波動関数に重なりが生じる。
→ 電子は各原子に属するのでなく結晶中を動き回る。



→ 電子は、
他の電子と原子核による平均的ポテンシャル中を運動

この一電子波動関数は、
原子核の近くでは孤立原子の波動関数と近いだろう

→原子の波動関数の足し合わせ（一次結合）で近似
AO LC
LCAO

LCAO法(Tight-Binding法)

2原子： $|\psi>=c_A|\varphi_A>+c_B|\varphi_B>$

N原子： $|\psi>=\sum_{n=1}^{N} c_n|\varphi_n>$

$H|\psi>=E|\psi>$ を解く

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

$$E=\frac{<\psi|H|\psi>}{<\psi|\psi>}=\frac{\sum_{n,m}<n|c_nHc_m|m>}{\sum_{n,m}<n|c_nc_m|m>}=\frac{\sum_{n,m}c_nc_m<n|H|m>}{\sum_{n,m}c_nc_m<n|m>}$$

$$=\frac{\sum_{n,m}c_nc_mH_{nm}}{\sum_{n,m}c_nc_mS_{nm}} \qquad H_{nm}=<n|H|m> \qquad S_{nm}=<n|m>$$

変分法

$$\frac{\partial E}{\partial c_n}=\frac{\partial}{\partial c_n}\left(\frac{\sum_{n,m}c_nc_mH_{nm}}{\sum_{n,m}c_nc_mS_{nm}}\right)=2\frac{\sum_m c_mH_{nm}-E\sum_m c_mS_{nm}}{\sum_{n,m}c_nc_mS_{nm}}=0$$

$$\longrightarrow \quad \sum_m c_mH_{nm}-E\sum_m c_mS_{nm}=0$$

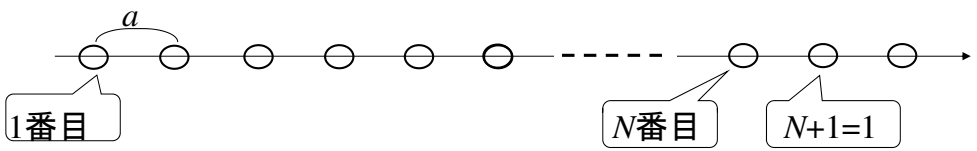
行列 $(\boldsymbol{H}-E\boldsymbol{S})\boldsymbol{C}=\boldsymbol{0}$

$$\longrightarrow \quad |\boldsymbol{H}-E\boldsymbol{S}|=0$$ 永年方程式

$$\sum_m c_m H_{nm} - E\sum_m c_m S_{nm} = 0$$

周期的境界条件の導入

N+1番目以降は1番目からの繰返し



$$c_n = \frac{1}{\sqrt{N}}\exp(ikna)$$

$$k = \frac{2\pi m}{Na}: \quad m = (-\frac{N}{2})\cdots(+\frac{N}{2})$$

あるいは $0\cdots(N-1)$の整数

$$\longrightarrow c_n = c_{n+N}$$

簡単のために

$$H_{nm} =< n \mid H \mid m >= \begin{cases} \beta & (m = n \pm 1) \\ \varepsilon & (m = n) \end{cases}$$

$$S_{nm} =< n \mid m >= \begin{cases} 1 & (m = n) \\ 0 & (m \neq n) \end{cases}$$

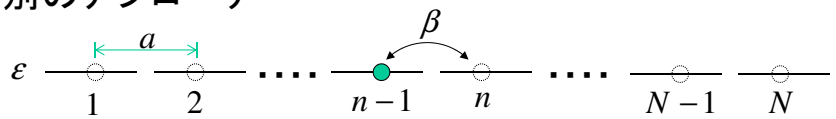
$$\sum_m c_m H_{nm} - E\sum_m c_m S_{nm} = 0$$

$$\longrightarrow H_{n+1\,n}c_{n+1} + H_{n-1\,n}c_{n-1} + H_{nn}c_n - Ec_n = 0$$

$$c_n = \frac{1}{\sqrt{N}}\exp(ikna) \quad \text{を代入}$$

$$\longrightarrow E = \varepsilon + 2\beta\cos ka$$

別のアプローチ



$$H = H_0 + H'$$

$$= \sum_n \varepsilon \mid n >< n \mid + \sum_n \beta(\mid n >< n-1 \mid + \mid n-1 >< n \mid)$$

$$\mid k >= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n \exp(ikna) \mid n >$$

$$\downarrow$$

$$\mid n >= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k \exp(-ikna) \mid k >$$

別のアプローチ

$$H = H_0 + H'$$

$$= \sum_n \varepsilon \mid n >< n \mid + \sum_n \beta(\mid n >< n-1 \mid + \mid n-1 >< n \mid)$$

$$= \sum_n \varepsilon \frac{1}{N}\sum_{k,k'} \exp(-ikna) \mid k >< k' \mid \exp(ik'na)$$

$$+ \sum_n \beta \frac{1}{N}\sum_{k,k'} [\exp(-ikna) \mid k >< k' \mid \exp(ik'(n-1)a)$$

$$+ \exp(-ik(n-1)a) \mid k >< k' \mid \exp(ik'na)]$$

$$= \varepsilon\sum_{k,k'} \delta_{k,k'} \mid k >< k' \mid$$

$$+ \beta\sum_{k,k'} [\exp(-ik'a) + \exp(ika)]\delta_{k,k'} \mid k >< k' \mid$$

$$= \sum_k [\varepsilon + 2\beta\cos(ka)] \mid k >< k \mid$$

kの状態のエネルギー $W(k)$:

$W(k)=\varepsilon+2\beta\cos ka$

ε: 孤立原子のエネルギー

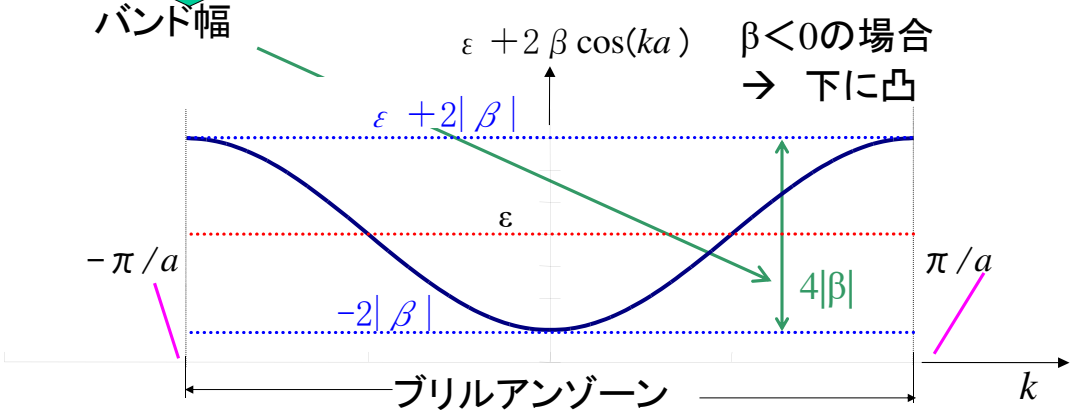
β: 隣接原子間のHの積分

↓

原子間を電子が移動するし易さ

↓

バンド幅



c_nについて考える。

波数kの波 $\exp(ikna)=\cos kna+i\sin kna$

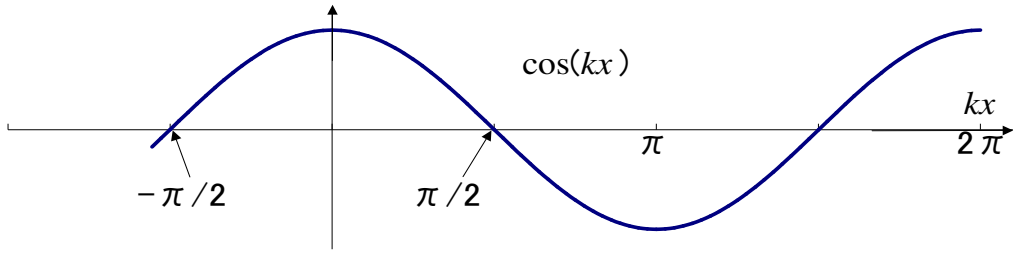
$c_n=N^{-1/2}\cdot\exp(ikna)$

$k=2\pi m/(aN)$: mは$-N/2$～$N/2$の整数

$na \rightarrow x$

$\cos kx$の形

節の位置 : $kx_{節}=\pm\pi/2$ → $x_{節}=\pm\pi/(2k)$

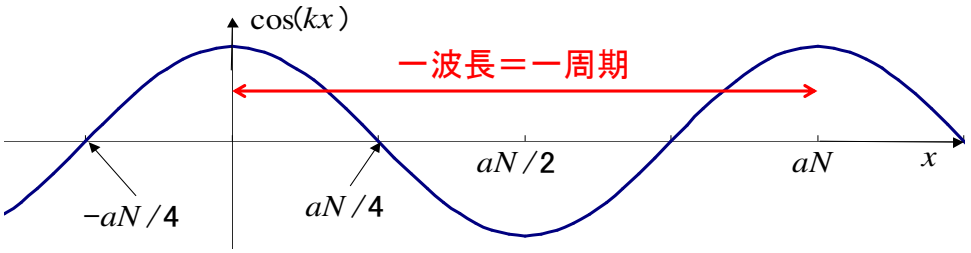


$\cos kx$ $k=2\pi m/(aN)$: mは$-N/2$～$N/2$の整数

節の位置 : $x_{節}=\pm\pi/(2k)$

・ $m=1$のとき : $k=2\pi/(aN)$

→ 節 : $x_{節}=\pm\pi/(2k)=\pm aN/4$



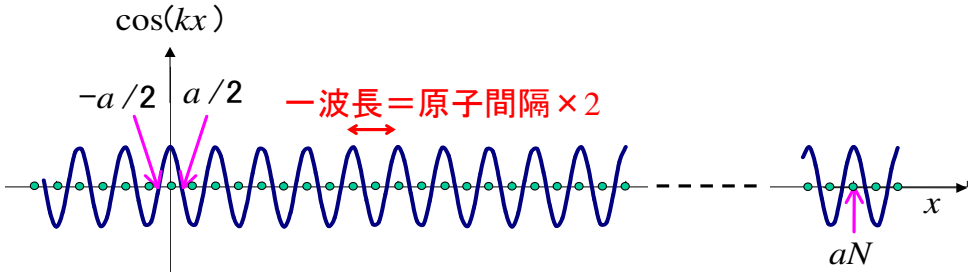
最小のk → 最大の波長＝aN

$\cos kx$ $k=2\pi m/(aN)$: mは$-N/2$～$N/2$の整数

節の位置 : $x_{節}=\pm\pi/(2k)$

・ $m=\pm N/2$のとき : $k=\pm\pi/a$

→ 節 : $x_{節}=\pm\pi/(2k)=\pm a/2$



最大のk → 最小の波長＝2a

二原子の場合と比較して考えてみる。

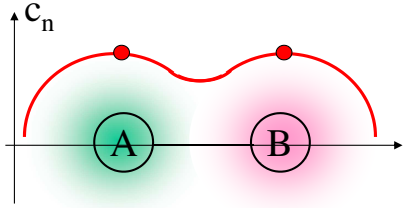
二原子の場合：

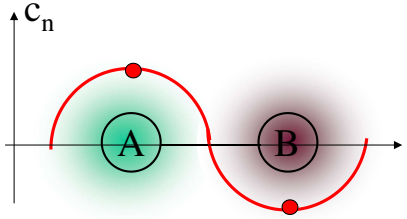
原子の波動関数

$|\varphi_A>$ $|\varphi_B>$



分子の波動関数 → 二個の準位



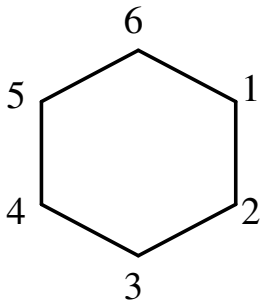


$$|\psi_+>=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_A>+|\varphi_B>) \qquad |\psi_->=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi_A>-|\varphi_B>)$$

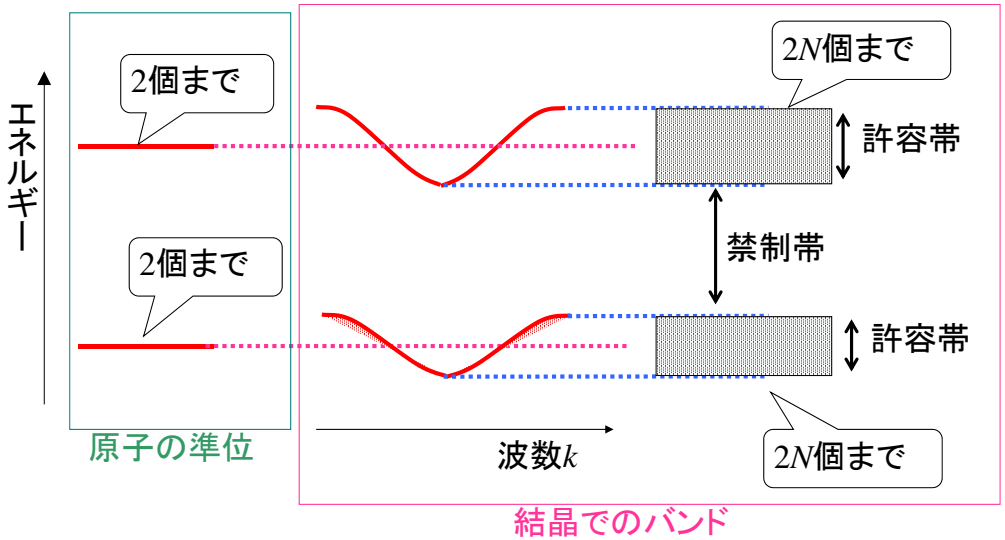
問題

N個の原子からなる固体のバンドの電子準位を求めたのと同様にして、N=6個の炭素原子からなるベンゼンのエネルギー準位と波動関数を計算せよ。

各炭素原子に局在した波動関数を$|n>$ (n=1～6)とする。



原子の一つの準位からできたバンドには一つの原子あたり2個の電子が入ることができる。→ 2N個まで



結晶の基底状態の電子配置：

低いエネルギーの準位から順番に電子を詰めていく。

電子が詰まっているバンドのうち

一番高エネルギーのもの：価電子帯 (Valence band)

その一つ上のバンド：伝導帯 (Conduction band)。

価電子帯、伝導帯の間のエネルギー

→電子の取りうる準位なし：禁制帯 or バンドギャップ

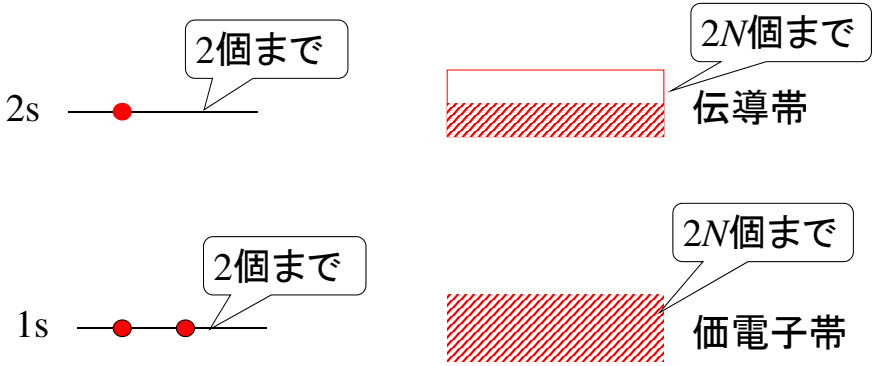
禁制帯の幅：エネルギーギャップ or バンドギャップエネルギー

金属、半導体、絶縁体の電気伝導度の振る舞いの違いの原因：

- バンドの電子の詰まり方
- エネルギーギャップの大きさ

金属の例　アルカリ金属　Li

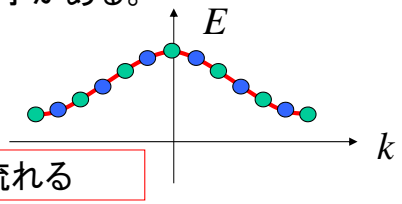
Li原子：　$1s^2 2s^1$　→　結晶：　1s電子：$2N$個
2s電子：N個



Li結晶：2sのバンドが半分だけつまっている。
→ 占有最高エネルギーの直上にエネルギー準位あり
→ 電流をよく流す。
可視光、赤外光、ラジオ波を透過しない。

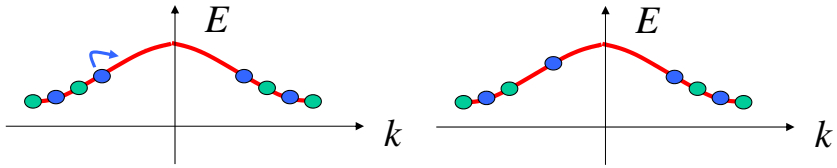
エネルギーバンドに空きがない　⇔　電流が流れない

もし、満杯であれば、
→ フェルミの排他律より電子は別の状態に移動できない。
→ あるkの電子に対して、必ず$-k$の電子がある。
→ 電子全体の運動量$\hbar k$の総和＝0
→ 電子の流れ　なし



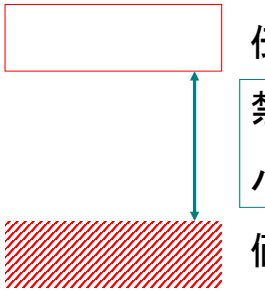
エネルギーバンドに空きがある　⇔　電流が流れる

もし、空きがあれば、
→ 電子は空いた状態にごく小さなエネルギーで移動できる。
→ 電子全体の運動量$\hbar k$の総和≠0
→ 電子の流れ　あり



絶縁体、半導体　(ギャップの大小)

→あるバンドまで詰まっていて、次のバンドが空

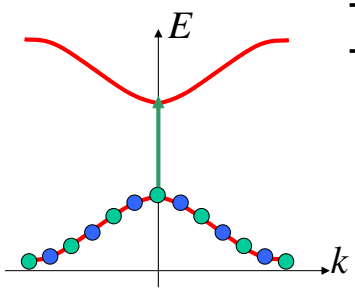


伝導帯　→　空

禁制帯

バンドギャップエネルギー

価電子帯　→　満杯
→ 電子全体の$\hbar k$の総和＝0
→ 電流が流れない



光や熱で価電子帯の電子が
伝導体に移動
→　電気伝導