

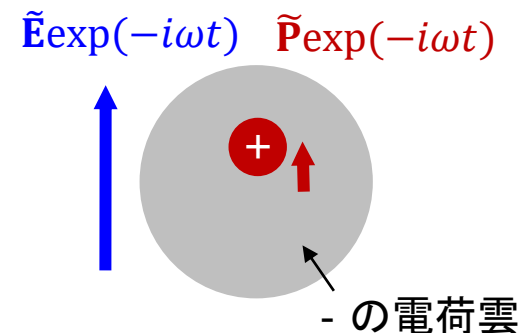
アウトライン

- I. はじめに
- II. 光と物質の相互作用
 - 物質の中の光
 - 1. 波動方程式, 複素屈折率と減衰率
 - 2. 因果律とクラマース・クローニツヒの関係式
 - 光に対する物質の応答
 - 3. 金属の光学応答: ドルーデモデル
 - 4. 金属以外の光学応答: ローレンツモデル
 - 5. 半古典的モデルによる物質の光学応答**
 - 6. 半導体の光学応答
- III. 光の量子論の基礎
 - 7. 粒子性と波動性
 - 8. 電磁界の量子化: 光子数状態・コヒーレント状態
 - 9. 昇降演算子
 - 10. 自然放出

半古典的モデル

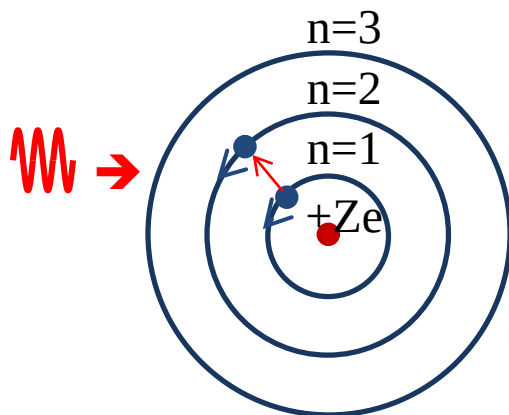
◆ 半古典的モデル

- 光: (引き続き)古典的電磁気学で記述
- 電子(分極): 量子論的に記述

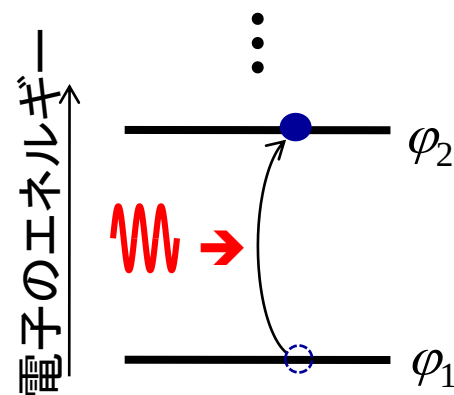


◆ 電子の量子論

〔ボーアモデル〕



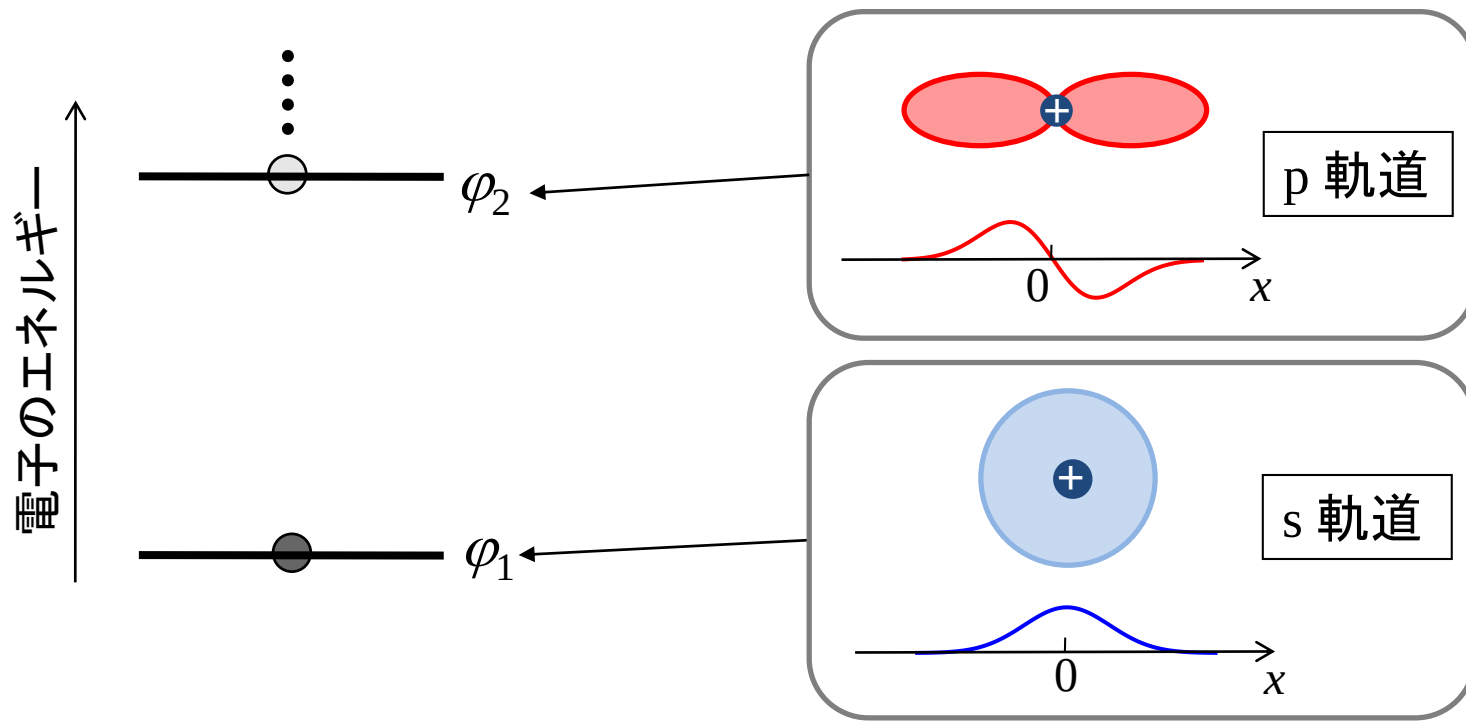
〔電子の量子準位〕



異なるエネルギーの量子準位間で遷移するとき、光を吸収／増幅する。
 ということか？

まず、直観的イメージ(1/2)

- $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ は、光を照射していないときのエネルギー固有状態を表す。
- 例えば、水素原子の場合、クーロンポテンシャル下でシュレディンガー方程式の固有解を求めると、1s, 2s, 2p, ... が得られる。(後述する)
- 電子の波動関数 Ψ は、 $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ の線形和として表される。*



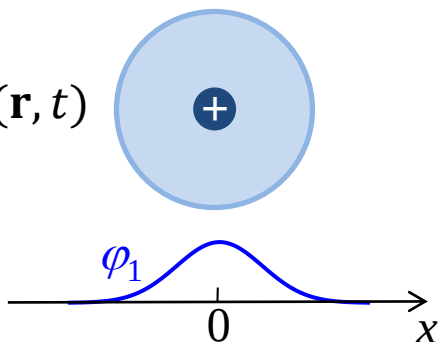
※一般に、エネルギー準位の図中の●は、“その固有状態にある”という意味で用いられる。しかし、定常状態でない限り、エネルギーの固有値を持たない(エネルギーが確定していない)ことは良くある。その意味では、1, 0 で表現するよりも、上図のように半透明の●で表す方が適切と言える。

まず、直観的イメージ(2/2)

①光なし

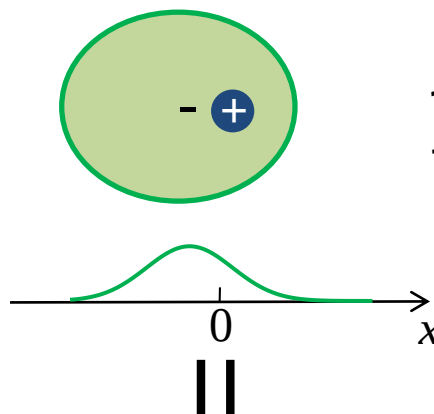
φ_1 の状態にあると仮定する

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \varphi_1(\mathbf{r}, t)$$

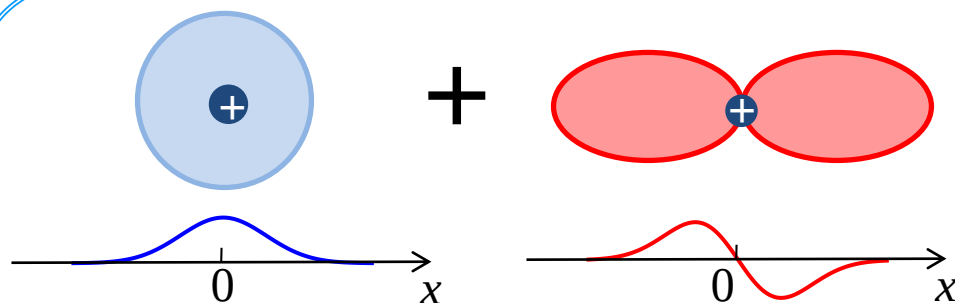
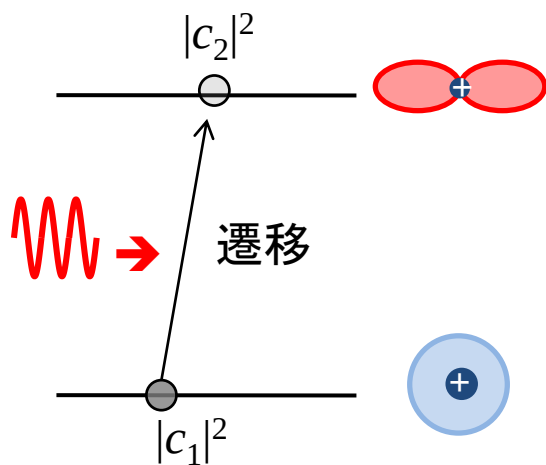


②光照射時

→ 光電界 $E(t)$



光電界によるポテンシャル変化を受けて、電子分布が僅かに偏り、非対称になる



$$\Psi(\mathbf{r}, t) = c_1(t)\varphi_1(\mathbf{r}, t) + c_2(t)\varphi_2(\mathbf{r}, t)$$

Ψ が φ_1 と φ_2 の線形和で表される。
その結果、 φ_2 の成分が発生する!

時間に依存したシュレディンガー方程式

電子の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ は、次式に従って時間変化する。

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} H \Psi \quad (1)$$

ただし、

$$\text{ハミルトニアン } H(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$: 時刻 t に電子が位置 $\mathbf{r}$ に存在する確率を表す

$V(\mathbf{r}, t)$: 時刻 t , 位置 $\mathbf{r}$ における電子のポテンシャル

$\hbar$: プランク定数

m : 電子の質量

1次元の場合、

$$(2) \rightarrow \text{ハミルトニアン } H(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, t) \quad (2')$$

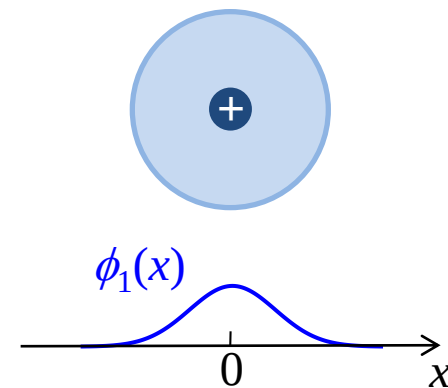
エネルギー固有状態

光照射前(摂動がないとき)の**エネルギー固有関数**を $\phi_n(\mathbf{r})$ とし、

$$H_0 \phi_n(\mathbf{r}) = E_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3)$$

を満たす関数と定義する。

ここで、 $H_0(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\mathbf{r})$ は、光照射前の時間変化のないハミルトニアンである。 $|\phi_n(\mathbf{r})|^2$ は空間的な確率分布を表し、 E_n を**エネルギー固有値**と呼ぶことにする。



次に、**エネルギー固有状態** $\phi_n(\mathbf{r}, t)$ が、時間が経過しても常に $\phi_n(\mathbf{r})$ の空間分布を持つと仮定し、※

$$\phi_n(\mathbf{r}, t) = A_n(t) \phi_n(\mathbf{r}) \quad (4)$$

と表す。

(1) において、 $\Psi(\mathbf{r}, t) = \phi_n(\mathbf{r}, t)$ 、 $H = H_0$ として、(3)を用いると、

※「なぜ仮定できるのか？」納得できない人もいるだろう。それは、その結果得られる次頁(5)-(7)が(1)を満たすからである！
結局のところ、我々は(1)を満たす解の形を探しているだけで、(4)を仮定したら上手く見つかった、ということに過ぎない。

エネルギー固有状態

$$A_n(t) = \exp\left(-\frac{iE_n}{\hbar}t\right)$$

$$\rightarrow \therefore \varphi_n(\mathbf{r}, t) = \phi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{iE_n}{\hbar}t\right)$$

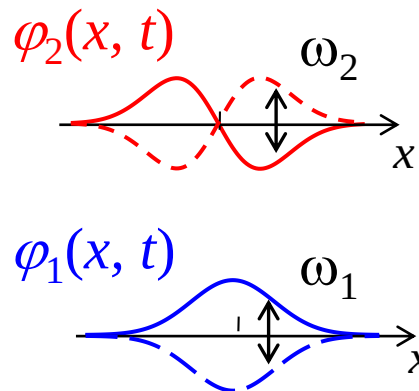
が、(1)の解になることが分かる。

つまり、エネルギー固有状態 $\varphi_n(\mathbf{r}, t)$ は、
エネルギー固有値 E_n に比例して、時間的に振動する。

$$\varphi_n(\mathbf{r}, t) = \phi_n(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_n t) \quad (5)$$

$$H_0 \phi_n(\mathbf{r}) = E_n \phi_n(\mathbf{r}) \quad (6)$$

$$\omega_n \equiv E_n/\hbar \quad (7)$$



この振動数は、時間的に一定で変わらない。

つまり、 E_n は、時間に対して保存される“エネルギー”を表す。

固有状態の完全性と直交性

※フーリエ級数展開と同様

◆完全性

一般に、固有状態は完全系をなす。つまり、任意の波動関数は複数のエネルギー固有状態の線型和として表すことができる。

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_n t) \quad (8)$$

(c_n は複素数)

◆直交性

固有関数 $\phi_m(\mathbf{r})$ は、直交系をなす。

$$\int \phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} 1 & (m = n) \\ 0 & (m \neq n) \end{cases} \quad (9)$$

※どちらも、ハミルトニアン H_0 がエルミート演算子であることから数学的に導かれる。一般に、エルミート演算子($A^\dagger = A$ を満たす演算子 A)の固有関数は、完全性と直交性を満たす。

(例えば、Miller, "Quantum Electronics for Scientists and Engineers," pp. 121-122, Cambridge)

例1：中心力(水素原子)の固有状態

$$V_0(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{クーロンポテンシャル})$$

のもとで、固有方程式

$$H_0\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r})$$

$$H_0(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_0(\mathbf{r})$$

を解くと、 ϕ_n として

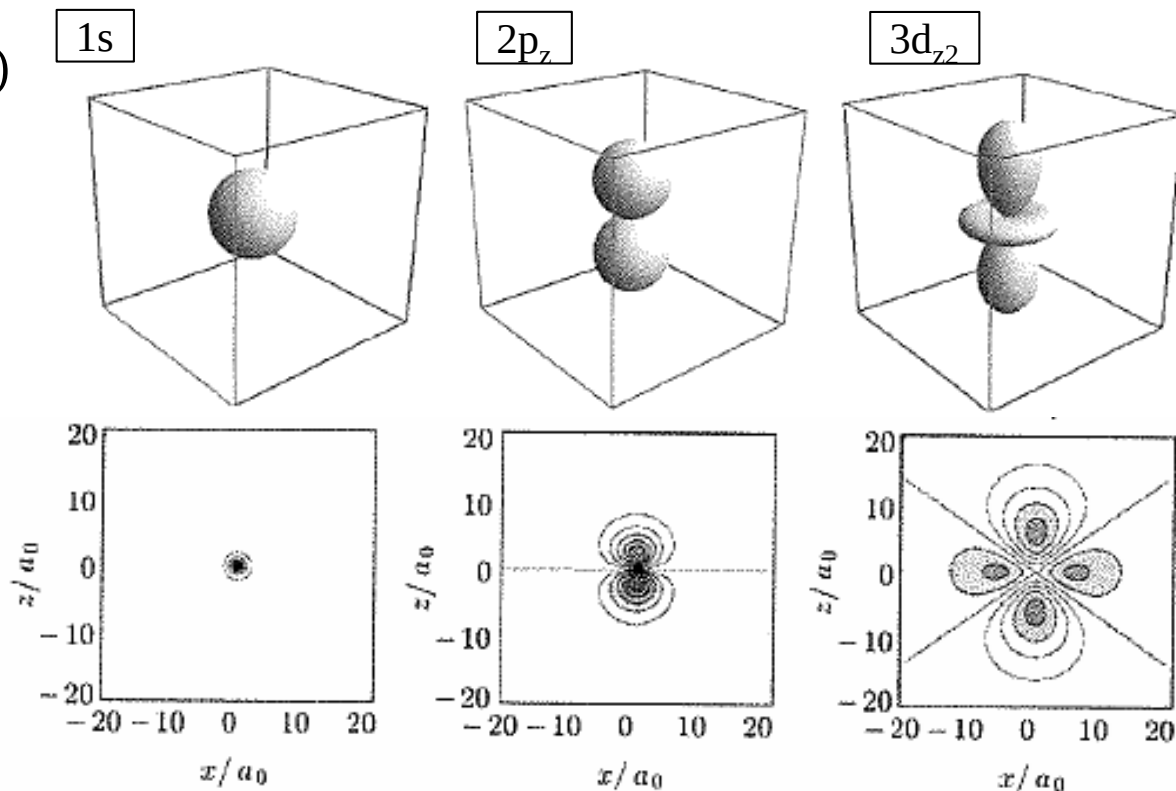
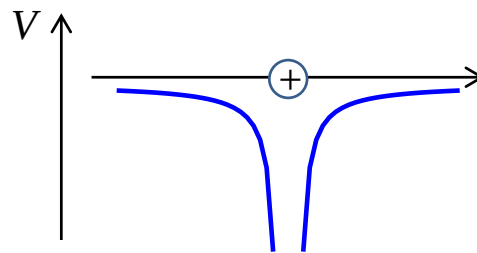
1s,

2s, 2p,

3s, 3p, 3d,

...

が得られる。



例2: 1次元井戸型ポテンシャル

$$V_0(x) = \begin{cases} 0 & (|x| < L/2) \\ \infty & (|x| \geq L/2) \end{cases} \quad (1)$$

#87(6), #85(2') より

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) \right] \phi_n(x) = E_n \phi_n(x) \quad (2)$$

∴

- $|x| \geq \frac{L}{2}$ において $\phi_n(x) = 0$ (3)

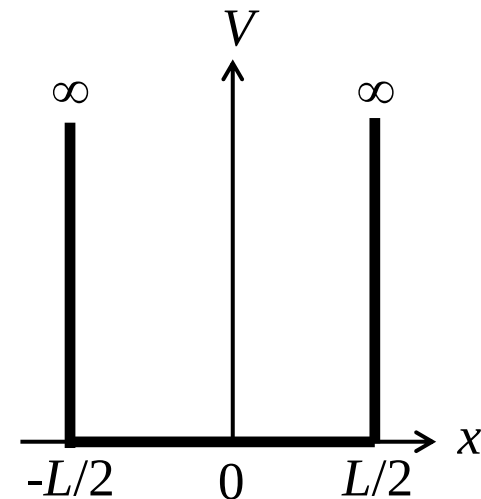
- $|x| < \frac{L}{2}$ において $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi_n = E_n \phi_n$ より、

$$\phi_n(x) = A \cos k_n x + B \sin k_n x \quad (4)$$

$$\text{ただし、} k_n = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} \quad (5)$$

(3)より境界条件 $\phi_n(\pm L/2) = 0$ なので、(4) より $k_n = \frac{\pi}{L} n$

ただし、 n が奇数のとき $A \neq 0, B = 0$ 、 n が偶数のとき $A = 0, B \neq 0$



例2: 1次元井戸型ポテンシャル

∴ E_n の小さい順に

$$\phi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) \quad (6)$$

$$\phi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \quad (7)$$

$$\phi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right) \quad (8)$$

⋮

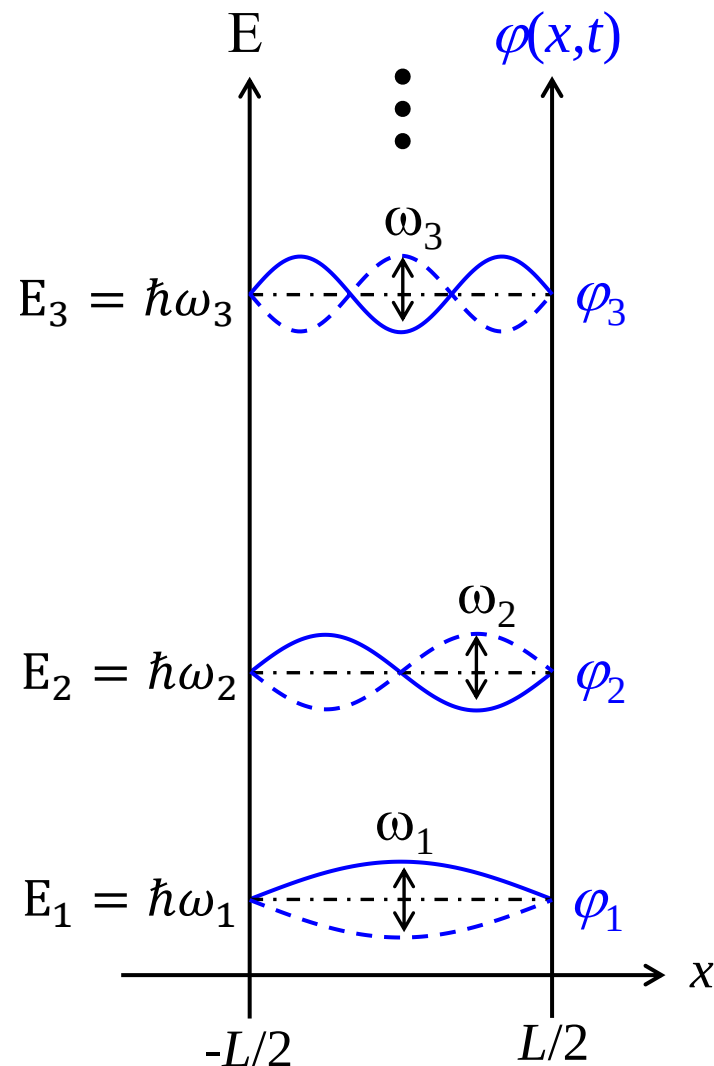
$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2 \quad (9)$$

ただし、規格化条件#88(9) を満たすように A, B を求めた。
 $\phi_n(x)$ が#88(9) の両方の式を満たすことを確かめよ。

#87(5),(7)より、

$$\varphi_n(x, t) = \phi_n(x) \exp(-i\omega_n t) \quad (10)$$

$$\omega_n = \frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2 \quad (11)$$

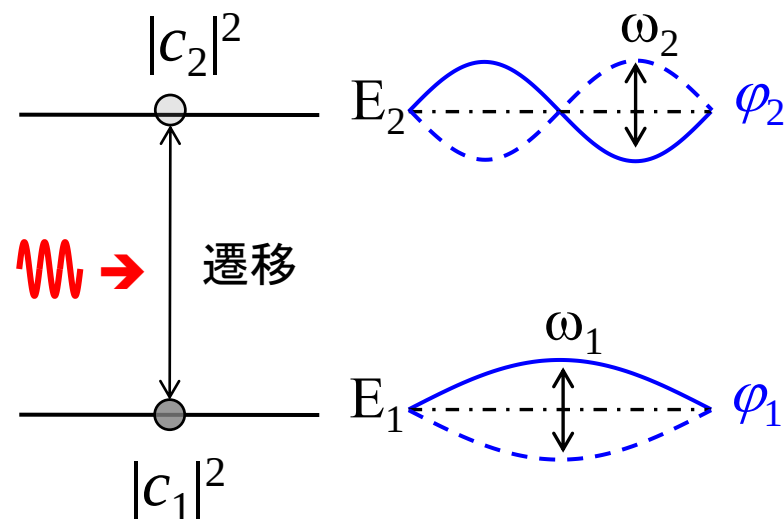


2準位系における光遷移

簡単な例として、1次元井戸型ポテンシャルの最下位2準位、 φ_1, φ_2 の間の光遷移を考える。※

$$\varphi_1(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) e^{-i\omega_1 t} \quad (1)$$

$$\varphi_2(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) e^{-i\omega_2 t} \quad (2)$$



他の準位の寄与が無視できるとき、完全性(#88)より、 $\Psi(x, t)$ は、

$$\Psi(x, t) = c_1(t)\varphi_1(x, t) + c_2(t)\varphi_2(x, t) \quad (3)$$

と表すことができるはず。

ただし、正規化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$ 、および #88(9)より

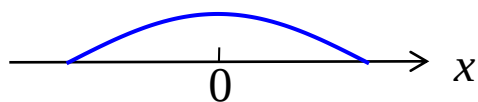
$$|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1 \quad (4)$$

※本講義では、基本原理を定量的に理解する目的で、簡単に解析できる1次元井戸型ポテンシャルの2準位系を例として教える。しかし、この後#93~#107で導出することは、 φ_n の具体的な形によらず一般的に成り立つ。 φ_n が複雑な場合は、一般に解析的に解けないが、数値計算で求めれば良い。

2準位系における光遷移

①光なし

φ_1 の状態にあると仮定



$$\Psi(x, t) = \varphi_1(x, t)$$

つまり、 $c_1 = 1$, $c_2 = 0$

光電界により、**電子のポテンシャルに“摂動” $\Delta V(x, t) \propto x$ が加わる**

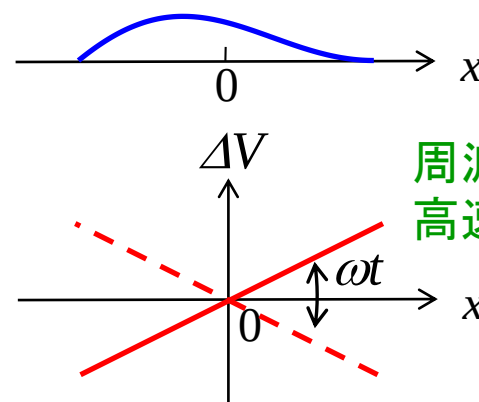
➔ 電子分布が偏り、 Ψ が x に対して非対称になる

= φ_2 の振幅 $|c_2|$ が僅かに増加

※電界の向きは x 方向とする。また、電子の広がりに対して光の波長は長いので、通常、 E の空間依存性は無視して x に対して一様とする。

②光照射時

➡ 光電界 $E(t)$ ※



周波数 ω で
高速に振動

$$\begin{aligned} \Delta V(x, t) &= -\mathbf{F} \cdot \mathbf{x} \quad (\text{仕事}) \\ &= -(-eE)x = eEx \quad (= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= c_1(t)\varphi_1(x, t) \\ &\quad + c_2(t)\varphi_2(x, t) \end{aligned}$$

$$|c_1(t)| \lesssim 1, |c_2(t)| \gtrsim 0$$

時間依存摂動論

$c_2(t)$ の時間変化率が遷移確率を表すはず

→ 時間依存摂動論を用いて定量的に求める

②光照射時

時間に依存したシュレディンガー方程式(#81(1))は、

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H_0 + \Delta V(x, t)] \Psi \quad (1)$$

ただし、 H_0 は光照射前(摂動なし)のハミルトニアン

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(x) \quad (2)$$

$\Delta V(x, t)$ は光によるポテンシャルの変化(摂動)を表し、今の例では、

$$\Delta V(x, t) = -\mu_x E \quad (3)$$

$$\mu_x \equiv -ex \quad (4)$$

時間依存摂動論

$$\Psi(x, t) = c_1(t)\varphi_1(x, t) + c_2(t)\varphi_2(x, t) \quad (5)$$

を(1)に代入して、

$$\frac{dc_1}{dt}\varphi_1 + \frac{dc_2}{dt}\varphi_2 = -\frac{i}{\hbar}(c_1\Delta V\varphi_1 + c_2\Delta V\varphi_2) \quad (6)$$

ただし、 $\varphi_1(x, t)$, $\varphi_2(x, t)$ は H_0 の固有値なので(#90-91)、

$$H_0\varphi_n = i\hbar\frac{\partial\varphi_n}{\partial t} = (\hbar\omega_n)\varphi_n \quad (n = 1, 2) \quad (7)$$

を用いた。

(6)中の $\frac{dc_2}{dt}$ の項を抽出したい。どうすれば良いか？

→ $\varphi_n (\propto \phi_n)$ の直交性 (#88) を用いる ($\Leftrightarrow$ フーリエ逆変換と同じ発想)

$\therefore$ (6)の両辺に $\varphi_2^* = \phi_2^* \exp(i\omega_2 t)$ をかけて、 $\int_{-\infty}^{\infty} dx$ すると、
#87(5) と #88 (9) を用いて

時間依存摂動論

$$\frac{dc_2}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left(c_1 \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^* \Delta V \varphi_1 dx + c_2 \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^* \Delta V \varphi_2 dx \right) \quad (8)$$

いま、光による摂動が小さく、 $|c_2| \ll |c_1|$ のとき※を考えると、(8)の右辺で $|c_1| \approx 1$, $|c_2| \approx 0$ としても大差ないはず。

※ この仮定は、「元々の背景のポテンシャル V_0 に比べて光電界の影響 ΔV が小さいため、分極は光電界に比例する」とした線型感受率の仮定(#19)と等価である。

【1次摂動論の考え方】

いま、摂動 ΔV が小さく、それによって発生する $|c_2|$ も小さい。(8)において、小さい変化分(摂動)2つ以上の積($c_2 \Delta V$ の項)は無視する。

∴ (8)に上の仮定を用い、#87(5), (7)を代入すると、

$$\frac{dc_2}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \langle \phi_2 | \Delta V | \phi_1 \rangle e^{i\omega_{21}t} \quad (9)$$

$$\text{ただし、} \langle \phi_2 | \Delta V | \phi_1 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \phi_2^* \Delta V \phi_1 dx \quad (10)$$

“ブラケット”

$$\omega_{21} \equiv \omega_2 - \omega_1 \quad (11)$$

時間依存摂動論

今、光の周波数を ω として

$$E(t) \equiv E_0 \exp(-i\omega t) \quad (12)$$

とする。

$$\Delta V(x, t) = -\mu_x E = -\mu_x E_0 \exp(-i\omega t) \quad (13)$$

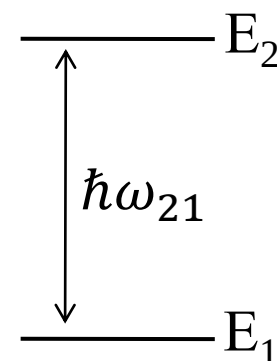
$$\text{ただし } \mu_x \equiv -ex \quad (14)$$

を(9)に代入すると、

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{i}{\hbar} E_0 \langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle e^{-i(\omega - \omega_{21})t} \quad (15)$$

(15)の一般解は、

$$c_2(t) = -\frac{E_0 \langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{21})} e^{-i(\omega - \omega_{21})t} \quad (16)$$

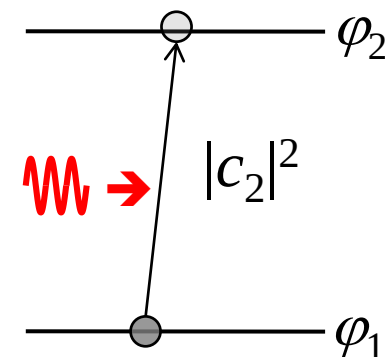


遷移確率(=光吸収率)

時刻 $t = 0$ までは光なし、 $t \geq 0$ において光を照射するとする。

(15)より、 $t \geq 0$ において

$$\begin{aligned} c_2(t) &= \frac{i}{\hbar} E_0 \langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle \int_0^t e^{-i(\omega - \omega_{21})t} dt \\ &= \frac{E_0 \langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle}{\hbar(\omega - \omega_{21})} \{1 - e^{-i(\omega - \omega_{21})t}\} \end{aligned} \quad (17)$$



$\therefore \phi_1 \rightarrow \phi_2$ の遷移確率は、

$$|c_2|^2 = \frac{E_0^2 |\langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot \left[\frac{\sin \frac{(\omega - \omega_{21})t}{2}}{\frac{\omega - \omega_{21}}{2}} \right]^2 \quad (18)$$

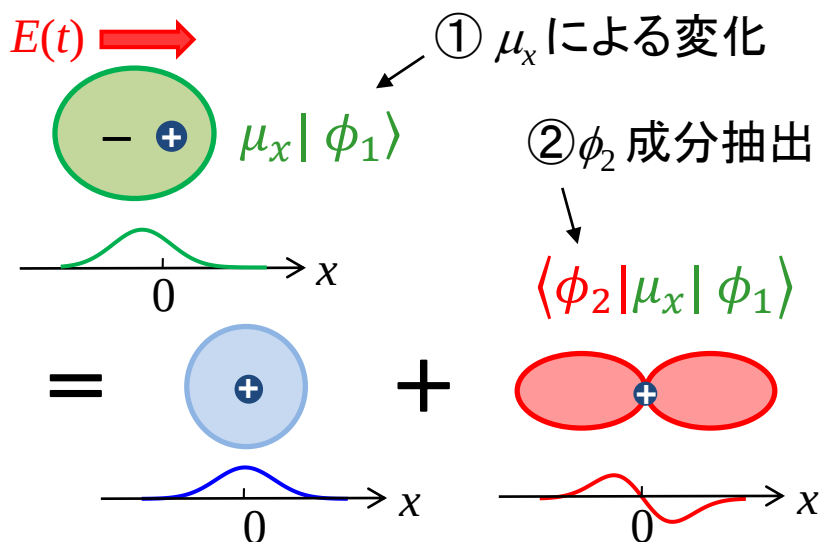
$E_2 > E_1$ であれば、このとき電子のエネルギーが増加するので、光エネルギーは吸収される。つまり、(18)は光吸収率を表す。

※ 厳密には、光も量子化して考えると(後述)、光が減衰することが導かれる。

遷移確率の式の物理的な意味

$$\text{遷移確率} \propto \underbrace{|\langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle|^2}_{\text{空間的な制約}} \cdot \underbrace{\left[\frac{\sin(\omega - \omega_{21})t/2}{(\omega - \omega_{21})/2} \right]^2}_{\text{周波数の制約}}$$

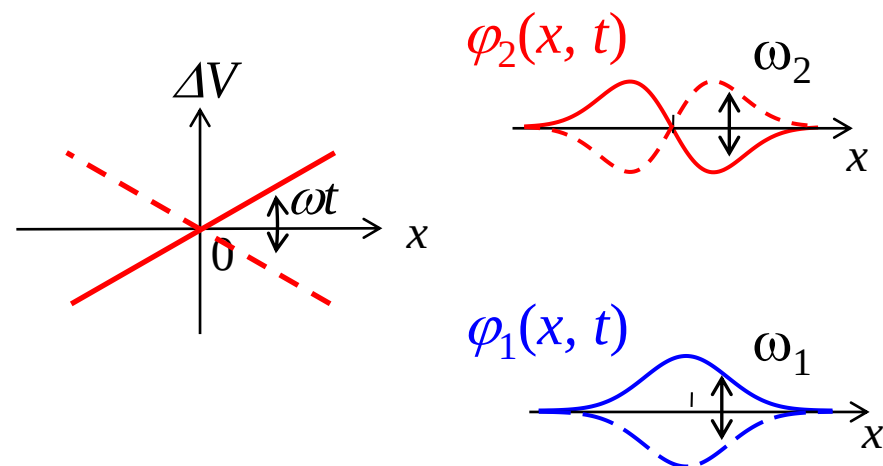
◆ $\langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle$ の項の意味



摂動下の偏った電子分布に ϕ_2 成分がどれくらい存在するか？ ϕ_1, ϕ_2 の形状のみに依存。

➔ 選択則

◆ $(\omega - \omega_{21})$ の項の意味



ϕ_1 と ϕ_2 の線型和は、周波数 ω_{21} のうなり(ビート)で振動する。摂動 $V(x, t)$ の時間変化は、この振動数と同期する必要がある。 ➔ 黄金律

選択則: $\langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle$ の項

$$\langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle = -e \langle \phi_2 | \underline{x} | \phi_1 \rangle \left(\equiv e \int_{-\infty}^{\infty} \phi_2 x \phi_1 dx \right)$$

↑
 x に対して奇関数

ϕ_1 と ϕ_2 が電界の向き x に対して **反対の対称性 (パリティ)** を持つときのみ
 $\langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle \neq 0$ となり、準位間の遷移が許される

例えば、

$$\langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle = -\frac{2e}{L} \int_{-\infty}^{\infty} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \cdot x \cdot \cos\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx \neq 0$$

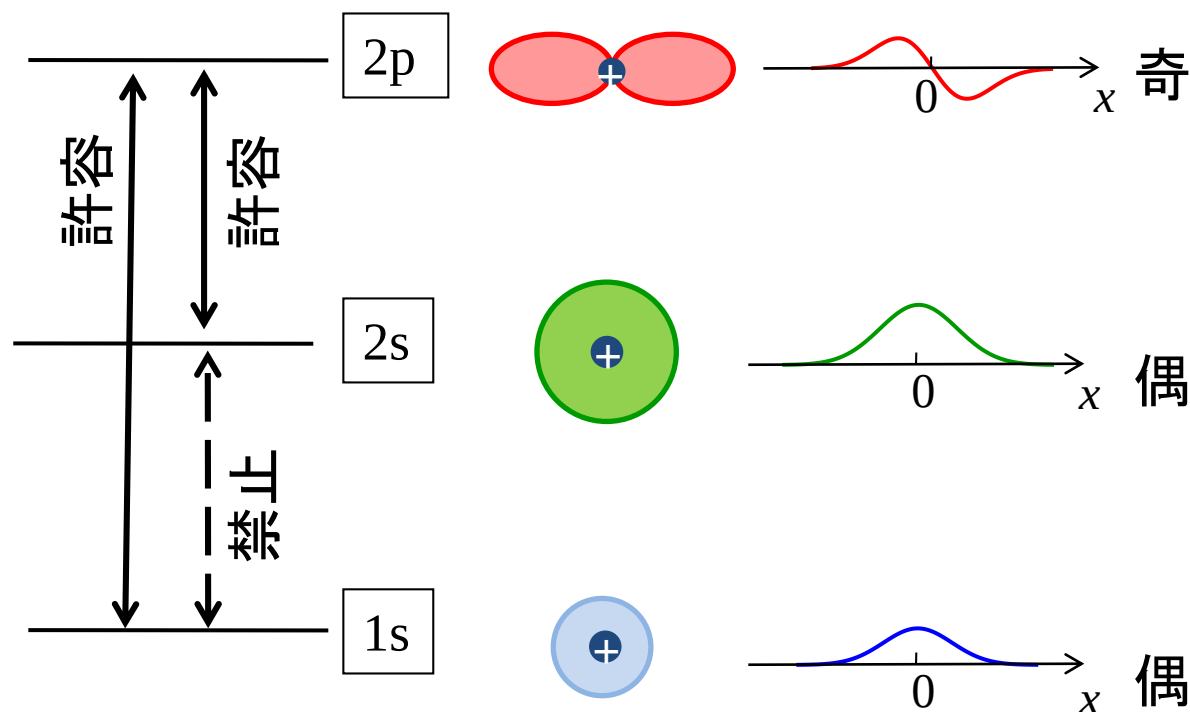
$$\langle \phi_3 | \mu_x | \phi_1 \rangle =$$

$$\langle \phi_3 | \mu_x | \phi_2 \rangle =$$

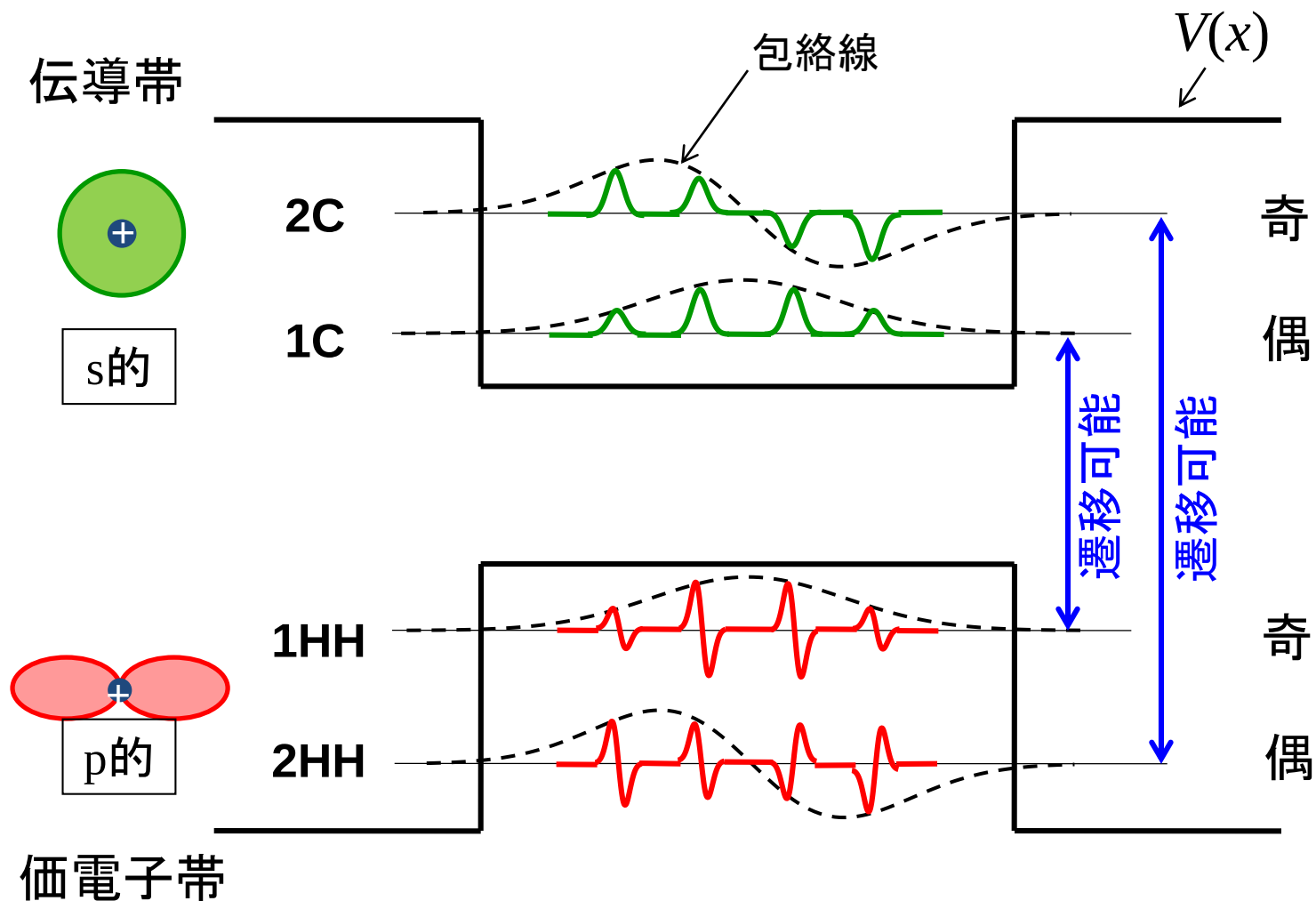
$$\langle \phi_4 | \mu_x | \phi_2 \rangle =$$

選択則: $\langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle$ の項

同様に、水素原子の準位間遷移を考えると、例えば、 $1s \leftrightarrow 2p$ や $2s \leftrightarrow 2p$ の遷移は許容されるが、 $1s \leftrightarrow 2s$ などの間の光遷移は起こらない。

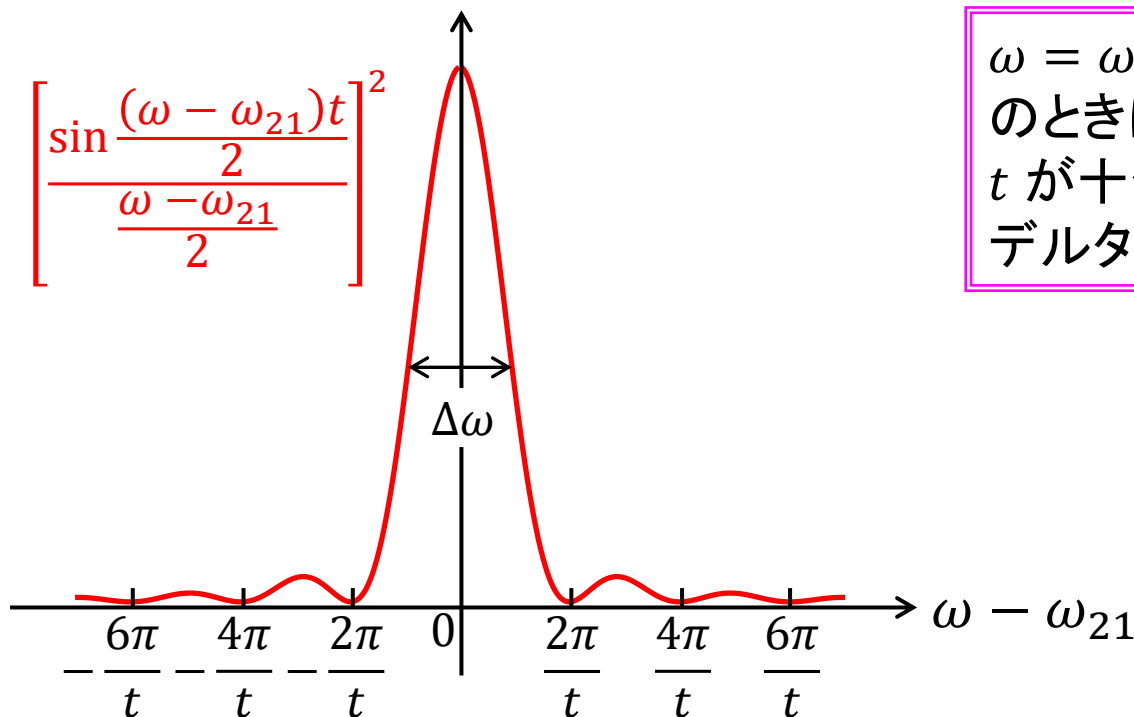


(補足) 半導体量子井戸準位間の選択則

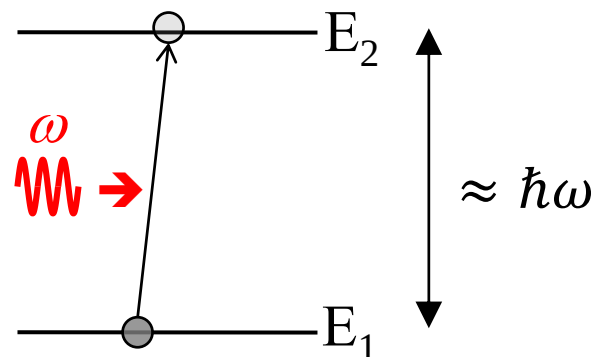


フェルミ (Fermi) の黄金律: $(\omega - \omega_{21})$ の項

$$\text{遷移確率} \propto |\langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle|^2 \cdot \left[\frac{\sin(\omega - \omega_{21})t/2}{(\omega - \omega_{21})/2} \right]^2$$



$\omega = \omega_{21}$ すなわち、 $\hbar\omega = E_2 - E_1$ のときに遷移確率が最大。
 t が十分長ければ、 $\Delta\omega \rightarrow 0$ となり、
 デルタ関数 $\delta(\omega - \omega_{21})$ になる。*



※ 逆に、 t が短い場合、光の周波数が完全に準位間エネルギーに一致しなくても遷移が起こり得ることを意味する。これは、時間とエネルギーの不確定さの積が $\hbar$ 程度以下になり得ないことに相当する。

半古典論による分極と感受率

分極の期待値を求めて、古典論(ローレンツモデル)と比較したい。

x 方向の分極の期待値は※1

$$\langle P_x \rangle = \langle \Psi | P_x | \Psi \rangle = N_0 \langle \Psi | \mu_x | \Psi \rangle \quad (1)$$

$$\Psi(x, t) = c_1(t)\varphi_1(x, t) + c_2(t)\varphi_2(x, t) \quad (2)$$

を代入して、

$$\begin{aligned} \langle P_x \rangle = N_0 [& |c_1|^2 \langle \varphi_1 | \mu_x | \varphi_1 \rangle + |c_2|^2 \langle \varphi_2 | \mu_x | \varphi_2 \rangle \\ & + c_1^* c_2 \langle \varphi_1 | \mu_x | \varphi_2 \rangle + c_2^* c_1 \langle \varphi_2 | \mu_x | \varphi_1 \rangle] \end{aligned} \quad (3)$$

選択則(#100)の対称性の議論により、(3)右辺の最初の2項は零。

#87(5)より、(3)は※2

$$\langle P_x \rangle = N_0 [c_1^* c_2 \langle \phi_1 | \mu_x | \phi_2 \rangle e^{-i\omega_{21}t} + c_2^* c_1 \langle \phi_2 | \mu_x | \phi_1 \rangle e^{i\omega_{21}t}] \quad (4)$$

※1: 一般に、物理量Aの期待値は、 $\langle \Psi | A | \Psi \rangle$ となる。(#153参照)

※2: (4)から明らかなように、量子論的には、分極は2つのエネルギー準位の“ビート”として発生する。

c_1 と c_2 のどちらかが零の場合、 $\langle P_x \rangle = 0$ である。

半古典論による分極と感受率

(4)において、 $c_1 \approx 1$ 、 c_2 に #97(16) を用いると、

$$\langle P_x \rangle = -\frac{N_0}{\hbar} |\langle \phi_1 | \mu_x | \phi_2 \rangle|^2 \left(\frac{E_0 e^{-i\omega t}}{\omega - \omega_{21}} + \frac{E_0^* e^{i\omega t}}{\omega - \omega_{21}} \right) \quad (5)$$

実際は、光電界 $E(t)$ は全ての周波数 $\omega(-\infty \sim +\infty)$ を積分する必要がある。
従って、(5) 第2項の ω を $-\omega$ に交換しても良く、 $E_0^*(-\omega) = E_0(\omega)$ を用いて、

$$\begin{aligned} \langle P_x \rangle &= -\frac{N_0}{\hbar} |\langle \phi_1 | \mu_x | \phi_2 \rangle|^2 \left(\frac{1}{\omega - \omega_{21}} - \frac{1}{\omega + \omega_{21}} \right) E_0 e^{-i\omega t} \\ &= -\frac{N_0}{\hbar} |\langle \phi_1 | \mu_x | \phi_2 \rangle|^2 \frac{2\omega_{21}}{\omega^2 - \omega_{21}^2} E_0 e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (6)$$

$\therefore$

感受率 $\chi(\omega) = -\frac{N_0}{\varepsilon_0 \hbar} |\langle \phi_1 | \mu_x | \phi_2 \rangle|^2 \frac{2\omega_{21}}{\omega^2 - \omega_{21}^2}$ (7)

ローレンツモデルとの比較

$$\text{半古典モデル: } \chi(\omega) = -\frac{N_0}{\varepsilon_0 \hbar} |\langle \phi_1 | \mu_x | \phi_2 \rangle|^2 \frac{2\omega_{21}}{\omega^2 - \omega_{21}^2} \quad (7)$$

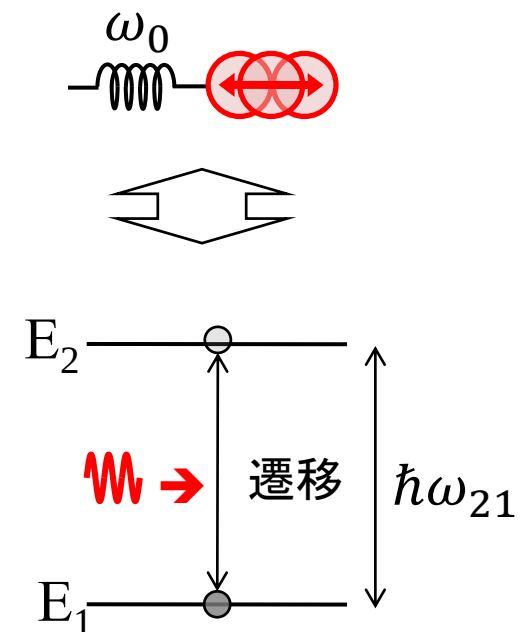
一方、ローレンツモデルにおいて、抵抗(減衰)がない($\gamma=0$)場合、感受率は#70(1)より、

$$\chi(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad \left(\omega_p \equiv \sqrt{\frac{N_0 e^2}{m \varepsilon_0}} \right)$$

となり、(7)と同じ形になる。

ここで、古典論における固有振動数 ω_0 が2準位系のエネルギー差 ω_{21} に対応する※

※ 抵抗がある($\gamma>0$)場合、強制振動周波数 Ω (#68)が ω_{21} に対応する



ローレンツモデルとの比較

より正確に、ローレンツモデルでは、#79(1) のように複数の極の和として表される。

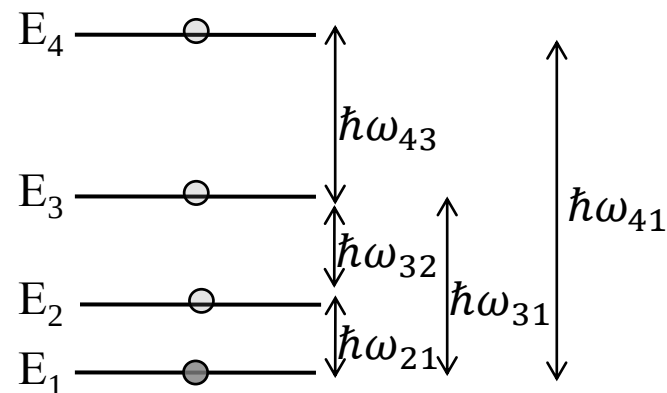
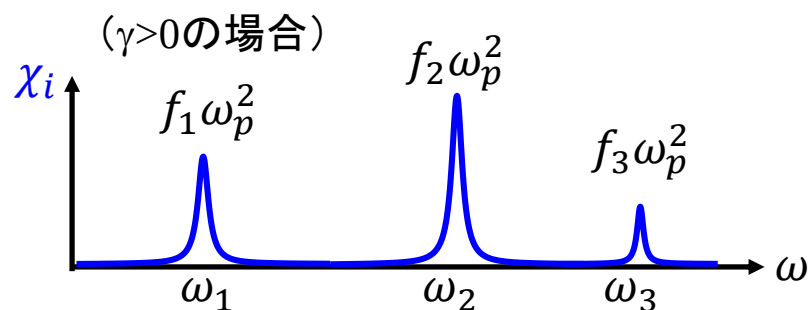
$$\chi(\omega) = - \sum_j \frac{f_j \omega_p^2}{\omega^2 - \omega_j^2} \quad (8)$$

これは、半古典論では、多準位系の遷移に相当する。

このとき、以下の対応関係がある

- 固有振動数 $\omega_j \Leftrightarrow$ 任意の2つの準位間 ω_{mn}
- 振動子の強さ

$$f_j = \frac{2m\omega_{mn}}{\hbar e^2} |\langle \phi_m | \mu | \phi_n \rangle|^2 \quad (9)$$



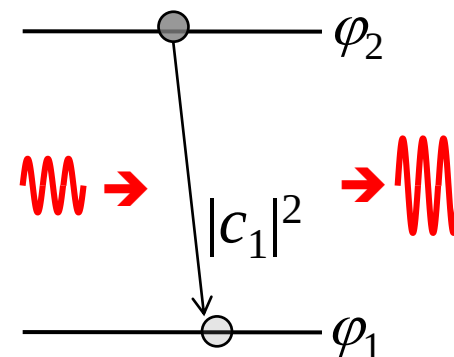
**振動子の強さと周波数が定量的に導かれる以外は、
ローレンツモデルでも同じ結果が得られる**

※いま減衰を考えていない($\gamma=0$)ので、(7)および(8)では $\text{Im}(\chi)=0$ (光吸収なし)となった。(実際、このとき電子は2つの準位の間で振動を繰り返し、光強度は減衰しない。)しかし、半古典モデルにおいても、密度行列を用いることで双極子モーメントの減衰を取り入れることができ、その結果、 $\text{Im}(\chi)>0$ となり光吸収が導かれる。

誘導放出

初期条件で φ_2 の準位にある場合($c_1(0)=1$)、全く同様に摂動論により $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1$ への遷移確率が導かれる。

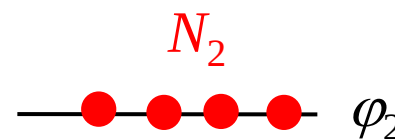
$$|c_1(t)|^2 = \frac{E_0^2 |\langle \phi_1 | \mu_x | \phi_2 \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot \left[\frac{\sin \frac{(\omega - \omega_{21})t}{2}}{\frac{\omega - \omega_{21}}{2}} \right]^2$$



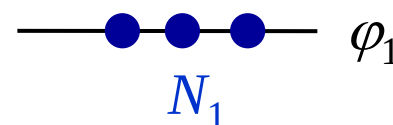
このとき、光エネルギーは増幅し、この現象を誘導放出という。

2準位系では、光吸収確率と誘導放出確率は等しくなる。

実際は、多数の電子が存在するので、2つの準位の電子数の差によって、光が吸収されるか増幅されるか決まる。



$N_2 > N_1$ なら増幅
 $N_2 < N_1$ なら吸収



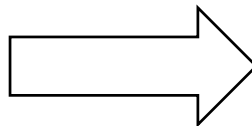
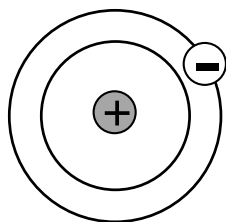
アウトライン

- I. はじめに
- II. 光と物質の相互作用
 - 物質の中の光
 - 1. 波動方程式, 複素屈折率と減衰率
 - 2. 因果律とクラマース・クローニツヒの関係式
 - 光に対する物質の応答
 - 3. 金属の光学応答: ドルーデモデル
 - 4. 金属以外の光学応答: ローレンツモデル
 - 5. 半古典的モデルによる物質の光学応答
 - 6. 半導体の光学応答**
- III. 光の量子論の基礎
 - 7. 粒子性と波動性
 - 8. 電磁界の量子化: 光子数状態・コヒーレント状態
 - 9. 昇降演算子
 - 10. 自然放出

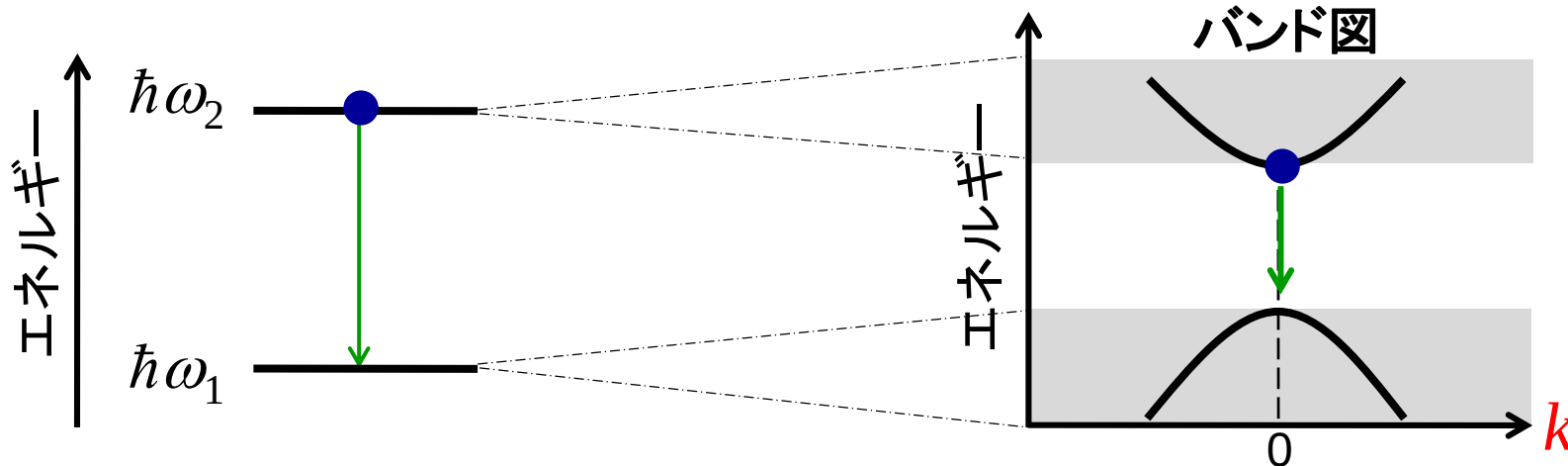
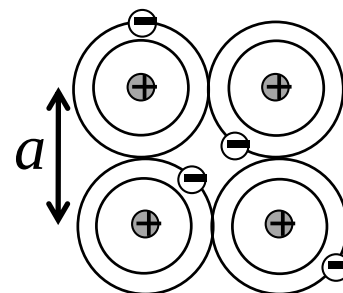
結晶のバンド構造

- 結晶：原子や分子を周期的に並べたもの
- 離散的なエネルギー準位が“ k 依存性”を持つことで、“エネルギーバンド”が生じる → “ k ”とはなにか？

【孤立原子】



【結晶】



ブロッホの定理

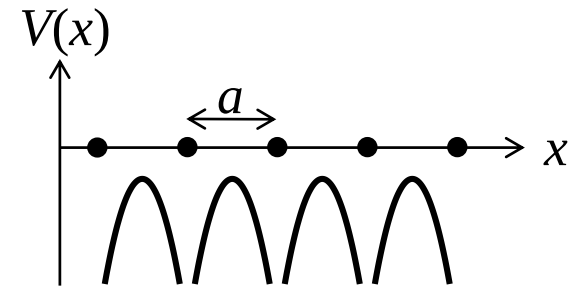
k とは、**ブロッホの定理**により定義される“**結晶運動量**”である。※

ブロッホの定理

ポテンシャル $V(x)$ が周期的なとき、エネルギー固有状態における電子の波動関数 $\phi(x)$ は次式で表される

$$\phi(x) = e^{ikx} u_k(x)$$

$$u_k(x + a) = u_k(x)$$

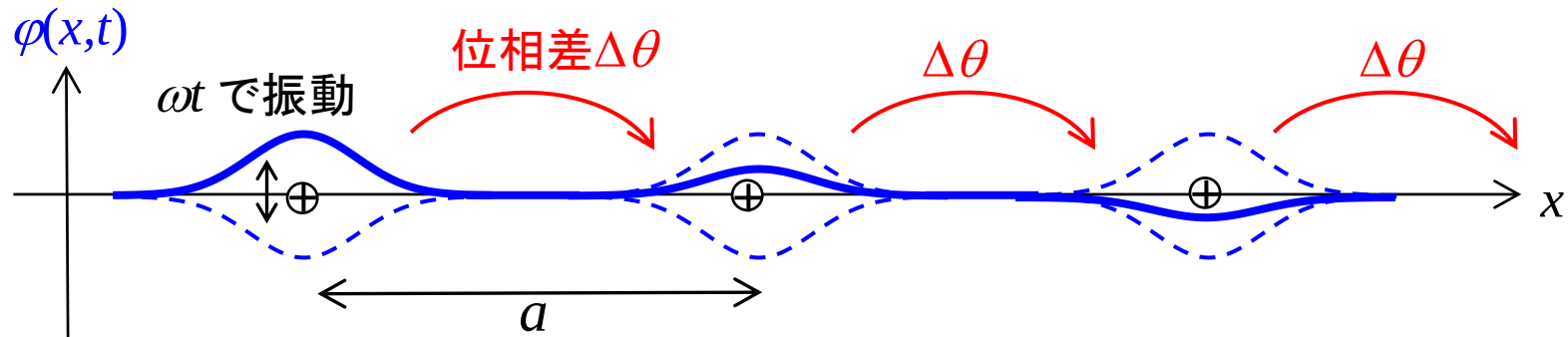


$u_k(x)$ は $V(x)$ と同じ周期を持つ周期関数
3次元の場合、 x を $\mathbf{r}$ に置き換える必要がある

ブロッホの定理が意味することは何か？

※ よく間違われるが、“運動量”ではない。運動量は、“波動関数そのもの”の波数($\hbar/i \partial/\partial t$)であるが、次頁で示すように、結晶運動量は“波動関数の包絡線”の波数に相当する。

結晶中の波動関数



- 各原子の周りの波動関数は、
(a 離れた)隣りの原子の周りの
波動関数に比べて位相差
 $\Delta\theta$ を持つ
- 周期性より、この位相差 $\Delta\theta$ は、
場所によらず一定である(=ブ
ロツホの定理が意味すること)
- ざっくり言えば、 k は、※

$$k = \frac{\Delta\theta}{a} \quad (1)$$

を意味する

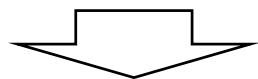
※ 直観的イメージを重視した非常にざっくりした定義である。厳密には以下の点で注意が必要である。

- 1次元の場合は、「 a = 原子の間隔」で問題ないが、厳密には「 a = 格子定数 = 単位格子の一辺の長さ」である。3次元の場合、“基本単位格子”でない限り(ダイヤモンド構造など多くの場合)、単位格子内に複数の原子が存在するので、そのまま「 a = 再隣接原子との距離」にはならない。
- 隣接する“複数の電子”の波動関数がイメージし易いが、あくまでも ϕ は電子1個の波動関数である。

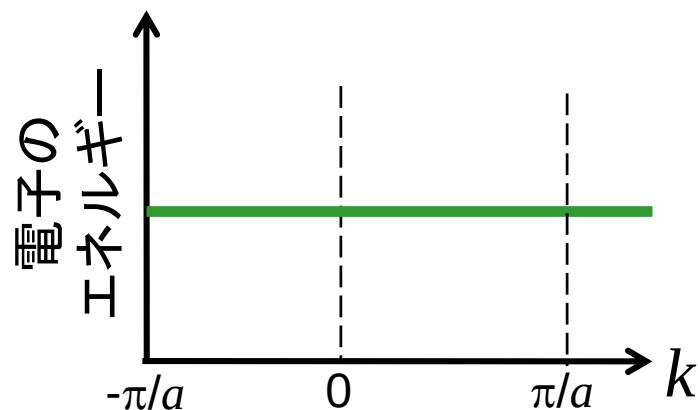
結晶のバンド図

① 周期 a が大きい(十分離れている)とき

- ・ 隣の原子の影響は受けない
- ・ 隣の波動関数の位相と関係なくエネルギーが求まる

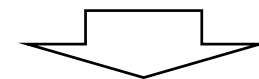
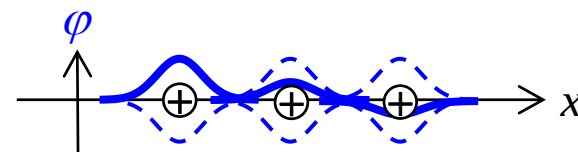


エネルギーが k によらず一定

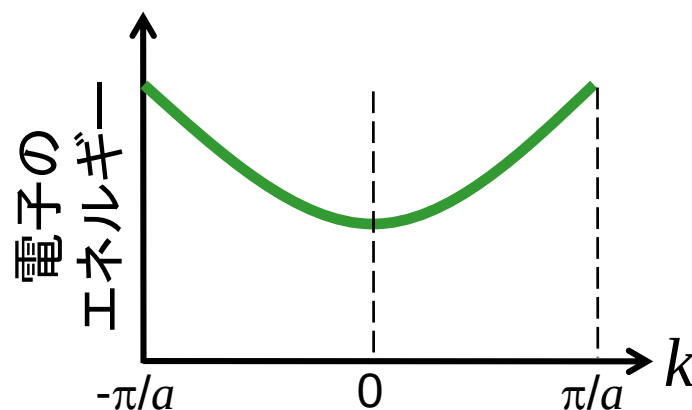


② 周期 a が小さい(孤立原子の ϕ が重なっている)とき

- ・ 隣の原子が干渉し、影響を及ぼす

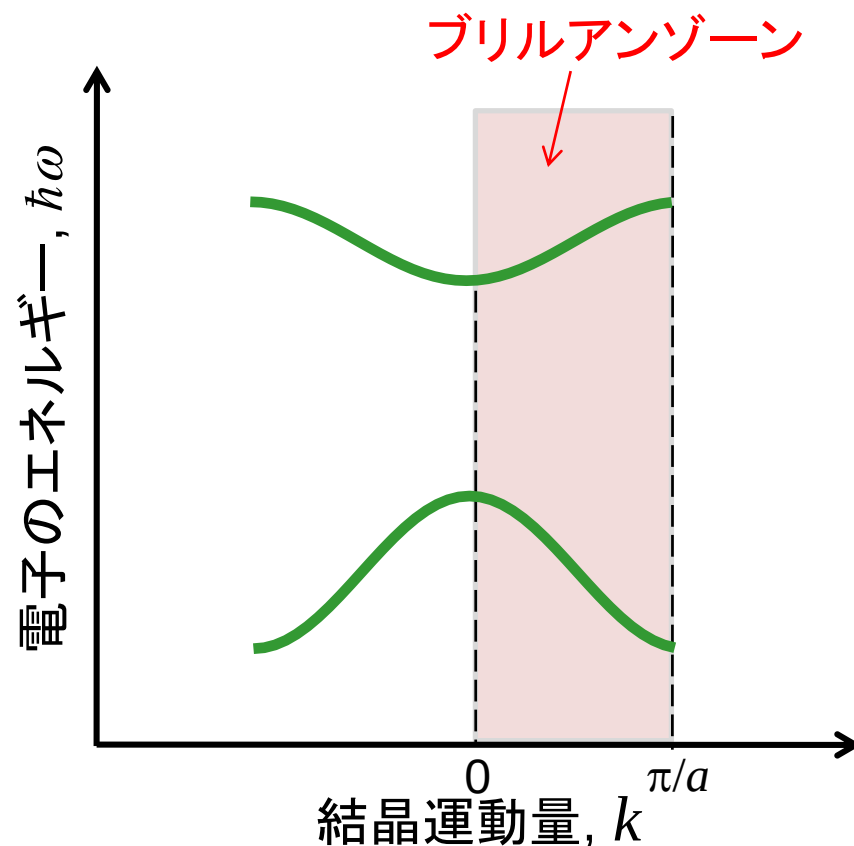


エネルギーが k によって変化



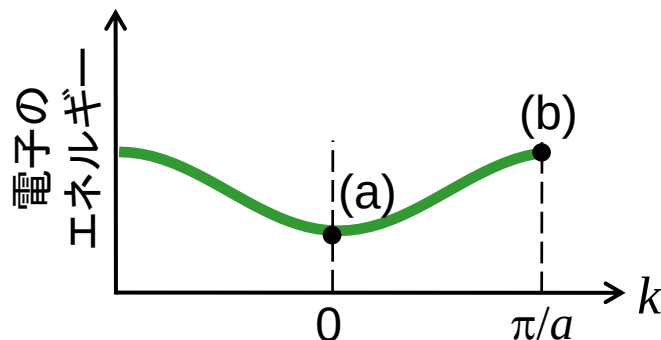
結晶のバンド図

- 結晶のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が与えられたとき、シュレディンガー方程式の解として得られるエネルギー固有状態を全ての結晶運動量 k についてプロットしたもの
- 結晶ごとに(具体的な $V(\mathbf{r})$ に応じて)異なるバンド図を持つ
- 結晶運動量の定義より, $0 \leq k \leq \pi/a$ (第一ブリルアンゾーンと呼ぶ)の範囲のみプロットすれば十分
 - ∵ 位相差は、 $0 \leq \Delta\theta \leq \pi$ の範囲で指定でき、 $\pm\Delta\theta$ は対称だから



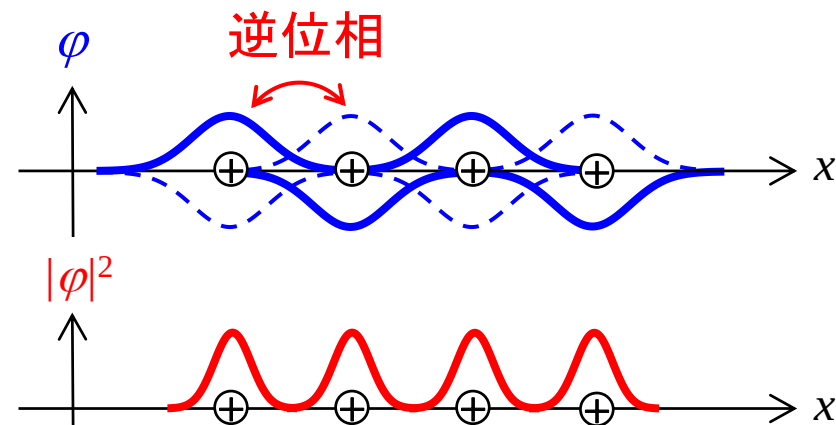
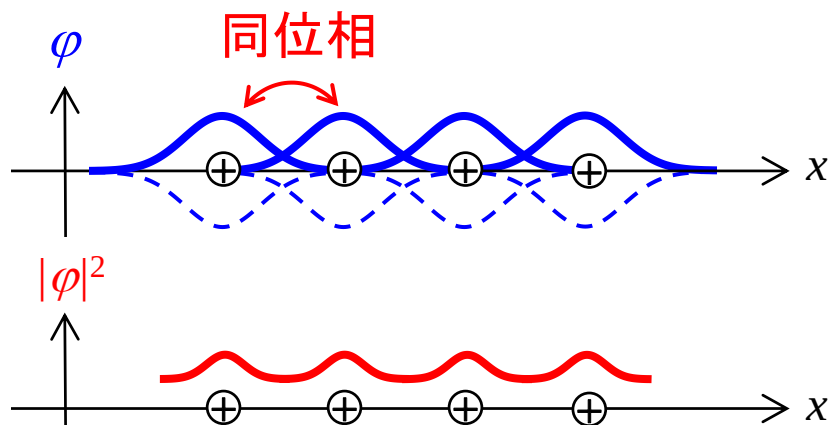
結晶のバンド図のイメージ(例)

バンド図の例:



(a) $k = 0$ (Γ 点)

(b) $k = \pi/a$



原子核の間にも電子が存在

(結合軌道に対応)

→ (この例では)エネルギーが低い

原子核の周りに電子が局在

(反結合軌道に対応)

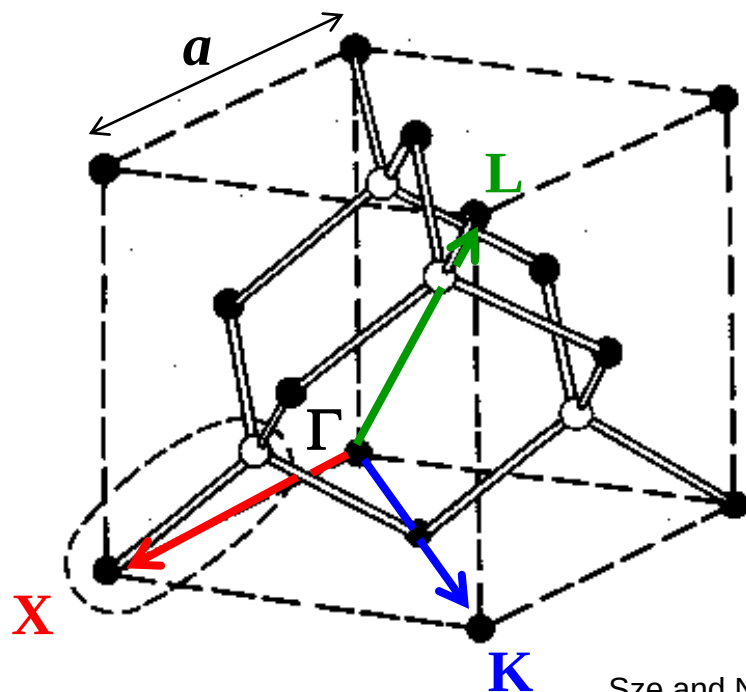
→ (この例では)エネルギーが高い

実際の結晶

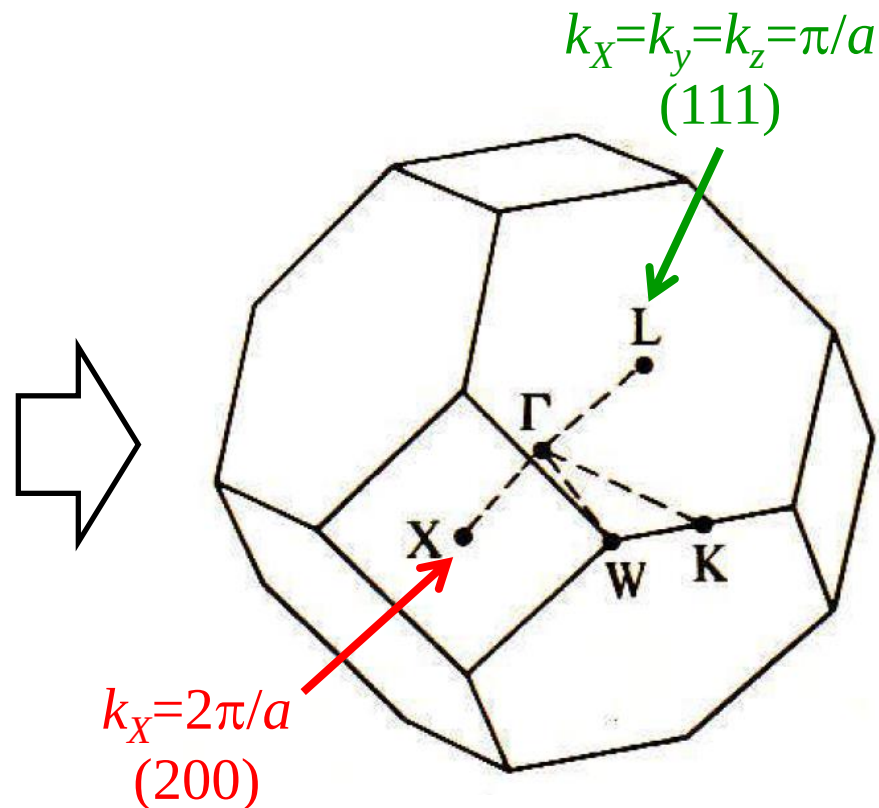
実際の結晶は3次元 → 全ての方向の“お隣との位相差”，つまり，
3次元の k ベクトルを考えないといけない
→ ブリルアンゾーンも3次元の立体

例) 面心立方格子 (fcc)

- ダイヤモンド構造: ● = ○のとき (Si, Ge)
- 閃亜鉛構造: ● ≠ ○のとき (GaAs, InP)

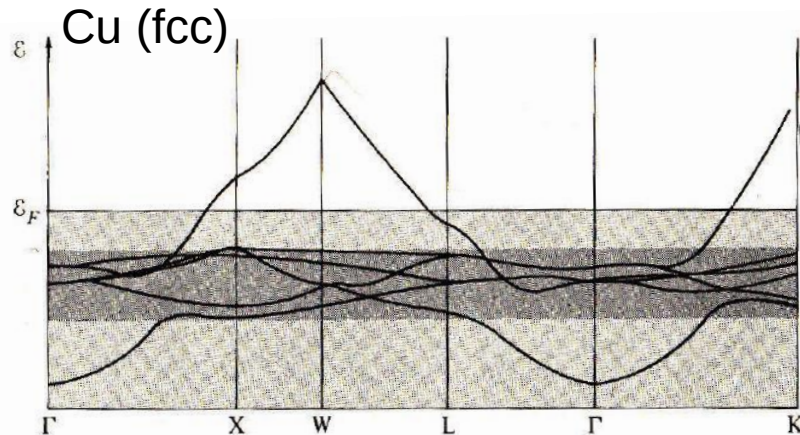


第一ブリルアンゾーン



金属と絶縁体(半導体)

金属

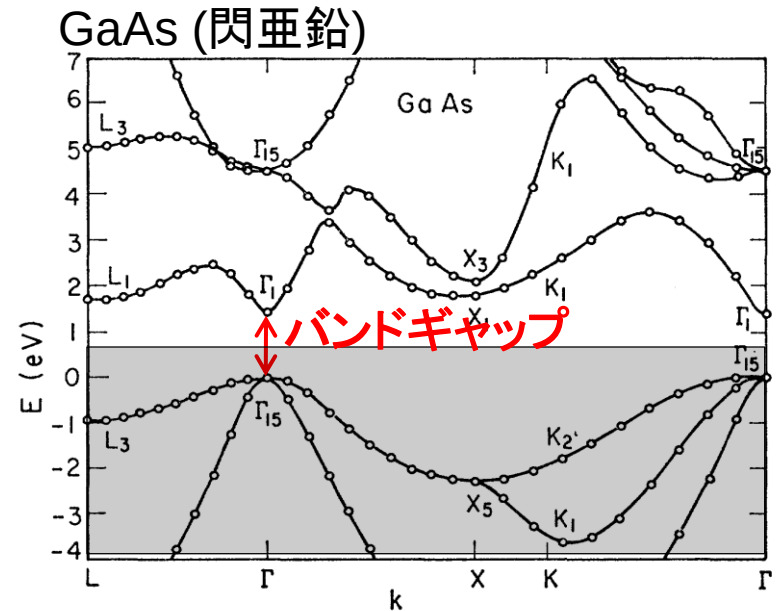


下から順に電子をつめていくと、連続したバンドの途中まで埋まる

⇔ フェルミレベル(最高充満準位)がバンドの途中に存在

➔ 外部電界をかけると電子が自由に動く(自由空間と同様)

絶縁体(半導体)



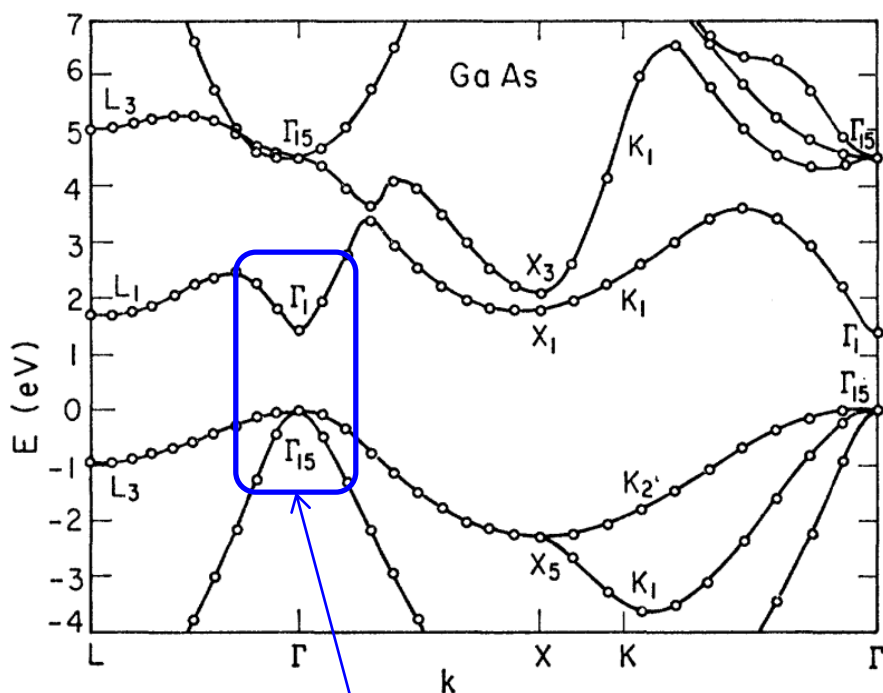
- フェルミレベルがバンドギャップ中に存在
➔ 導電できない
- 特に、バンドギャップ E_g が小さい絶縁体を“半導体”と呼ぶ※

lanthanum 57	cerium 58	praseodymium 59	neodymium 60	promethium 61	samarium 62	europium 63	gadolinium 64	terbium 65	dysprosium 66	holmium 67	erbium 68	thulium 69	ytterbium 70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
138.91	140.12	140.91	144.24	[145]	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04
actinium 89	thorium 90	protactinium 91	uranium 92	neptunium 93	plutonium 94	americium 95	curium 96	berkelium 97	californium 98	einsteinium 99	fermium 100	mendelevium 101	nobelium 102
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
[227]	232.04	231.04	238.03	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]

直接遷移型／間接遷移型半導体

直接遷移型

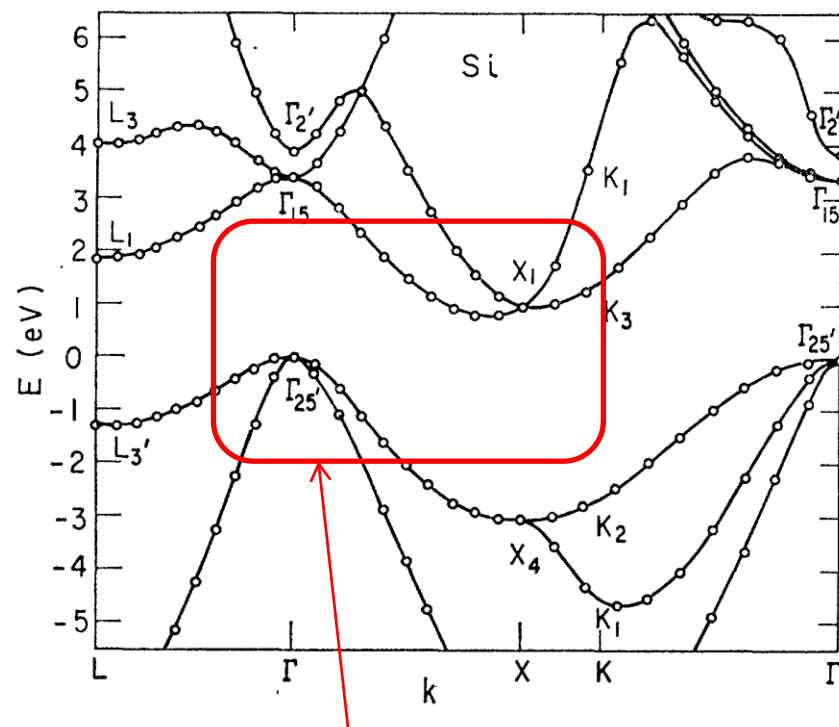
例：ガリウムヒ素(GaAs)



伝導帯の底と価電子帯の頂点が
同じ k で存在

間接遷移型

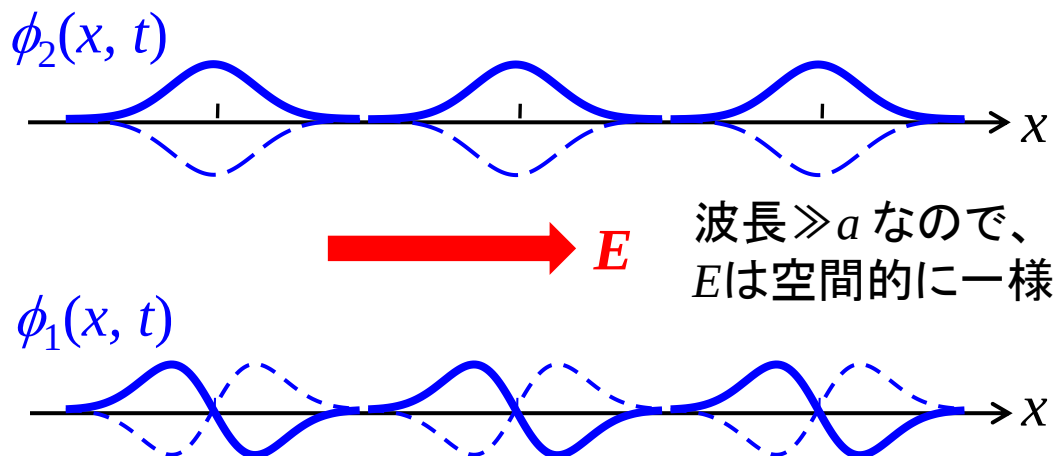
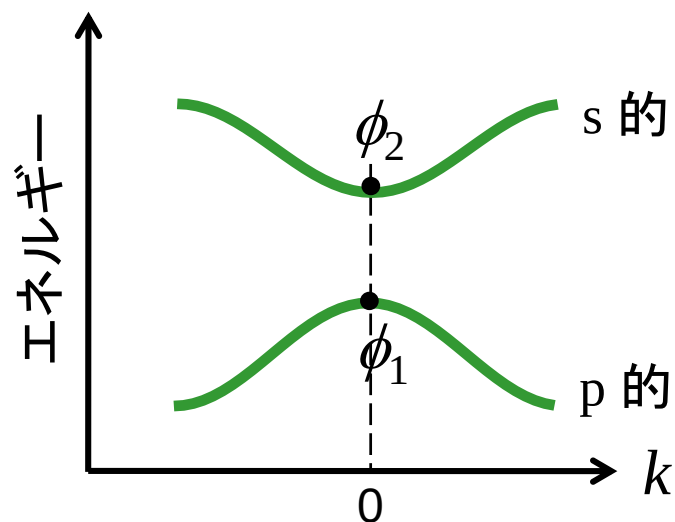
例：シリコン



伝導帯の底と価電子帯の頂点
の k が異なる

直接遷移型半導体中の光遷移

例: $k = 0$ で一致するとき



$\phi_1(x)$, $\phi_2(x)$ ともに 結晶運動量 $k = 0$ 、つまり隣接原子で同位相なので、

$$\phi_1(x) \propto \phi_p(x) + \phi_p(x-a) + \phi_p(x-2a) + \phi_p(x-3a) + \dots$$

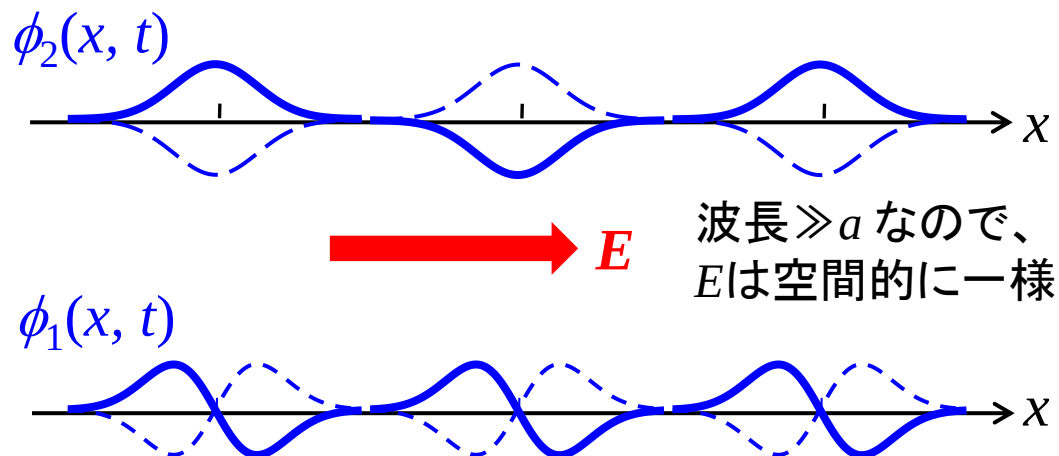
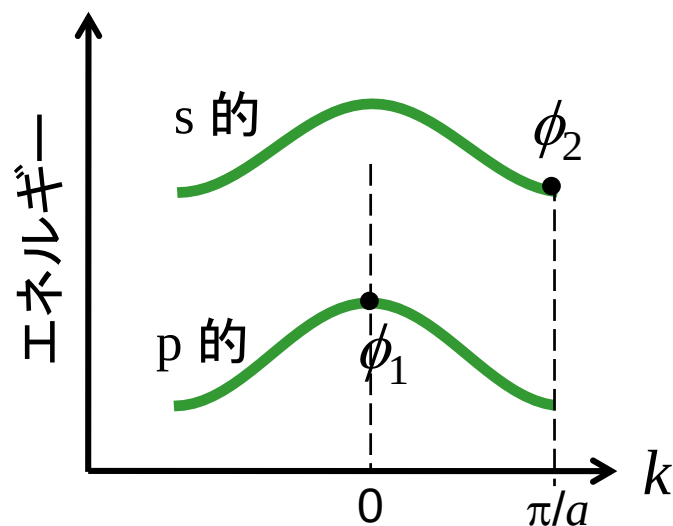
$$\phi_2(x) \propto \phi_s(x) + \phi_s(x-a) + \phi_s(x-2a) + \phi_s(x-3a) + \dots$$

$$\therefore \langle \phi_2 | x | \phi_1 \rangle \approx \sum_n \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_p^*(x-na) x \phi_s(x-na) dx \right] \neq 0$$

→ $\phi_1 \leftrightarrow \phi_2$ 間で遷移が起きる

間接遷移型半導体中の光遷移

例：伝導帯の底が $k = \pi/a$ のとき



波長 $\gg a$ なので、
 E は空間的に一様

$\phi_2(x)$ の結晶運動量 $k = \pi/a$ 、つまり隣接原子で逆位相なので、

$$\phi_1(x) \propto \phi_p(x) + \phi_p(x-a) + \phi_p(x-2a) + \phi_p(x-3a) + \dots$$

$$\phi_2(x) \propto \phi_s(x) - \phi_s(x-a) + \phi_s(x-2a) - \phi_s(x-3a) + \dots$$

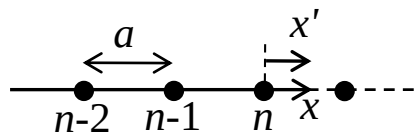
$$\therefore \langle \phi_2 | x | \phi_1 \rangle \approx \sum_n \left[(-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_p^*(x-na) x \phi_s(x-na) dx \right] = 0$$

→ $\phi_1 \leftrightarrow \phi_2$ 間で遷移は起こらない

半導体中の光遷移

より一般的に、 $\phi_1(x) = \underline{e^{ik_1x}} u_1(x)$, $\phi_2(x) = \underline{e^{ik_2x}} u_2(x)$ のとき、

$$\langle \phi_2 | x | \phi_1 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} u_2^*(x) x u_1(x) e^{i(k_1 - k_2)x} dx$$



$\because x \equiv an + x'$ と置き、

$u(x)$ の周期性 (#111) を用いる

$$\rightarrow = \left[\sum_n \underline{e^{i(k_1 - k_2)an}} \right] \underline{\int_0^a u_2^*(x') x' u_1(x') e^{i(k_1 - k_2)x'} dx'}$$

$$\parallel \delta_{k_1, k_2}$$

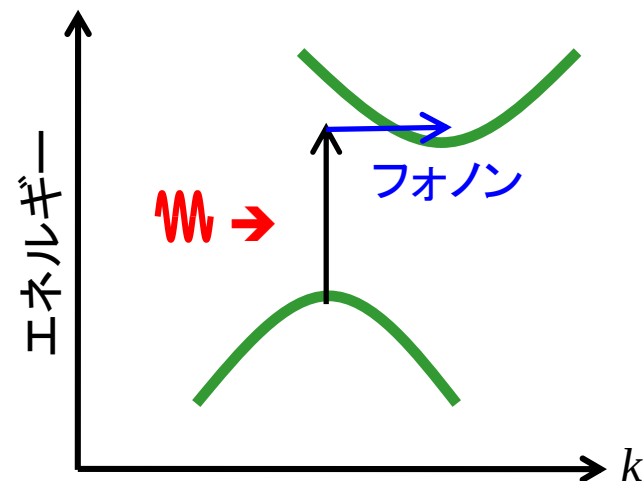
$$\parallel \int_0^a \phi_2^*(x') x' \phi_1(x') dx'$$

1周期分 ($0 \leq x \leq a$) の積分

$\therefore \underline{k_1 = k_2}$ でない限り光遷移しない

言い換えると、光の波長 $\gg$ 格子定数 a なので、
光と相互作用しても電子の結晶運動量はほとんど
変わらない $\rightarrow$ 初めから $k_1 = k_2$ じゃないとダメ

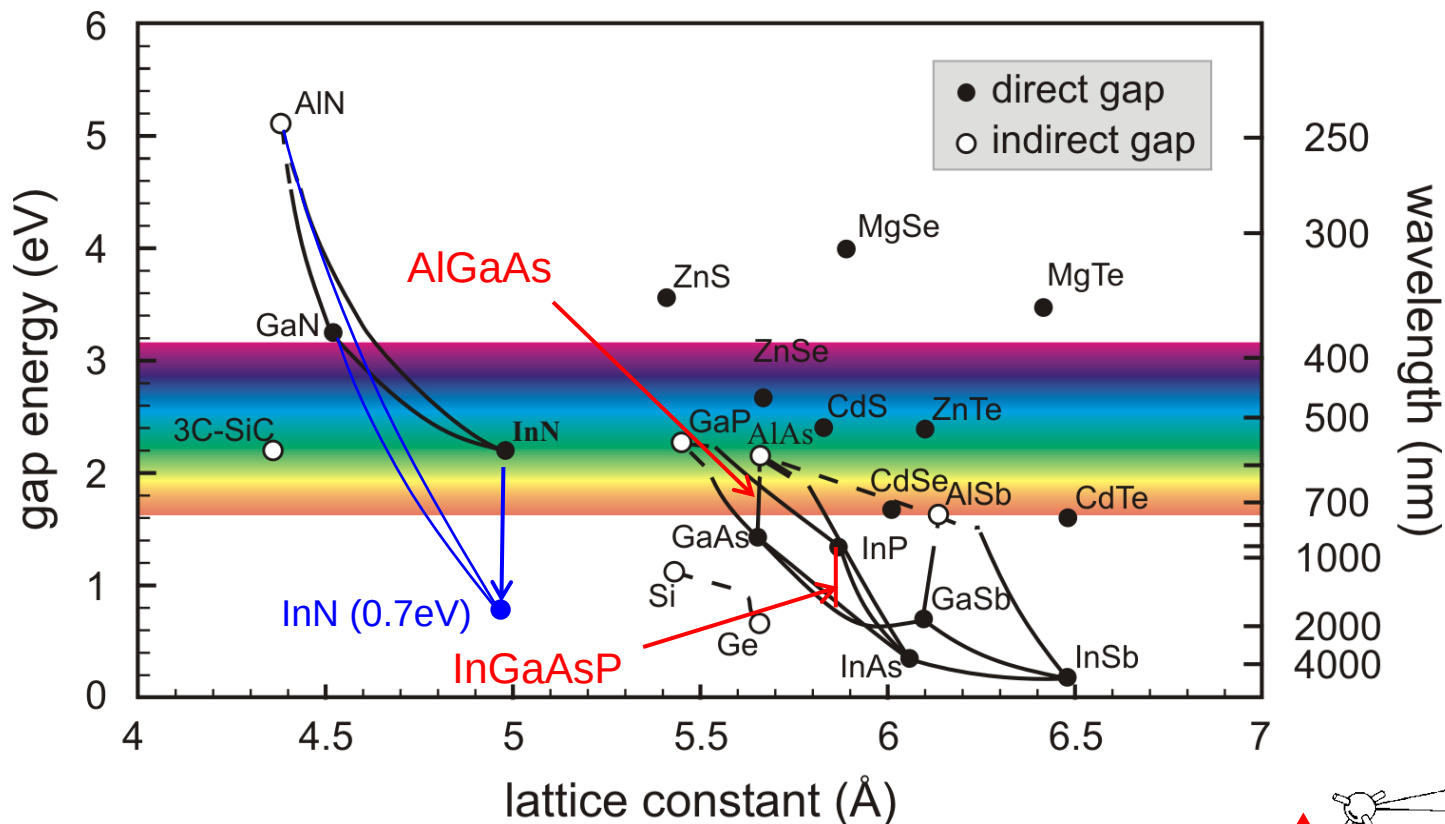
$\Leftrightarrow$ フォノン等を介在して k の変化を得ることで、遷移することは、(一般的に非常に効率は低い)が可能



- 格子定数 a は大きく、バンドギャップは小さく

lanthanum 57	cerium 58	praseodymium 59	neodymium 60	promethium 61	samarium 62	europium 63	gadolinium 64	terbium 65	dysprosium 66	holmium 67	erbium 68	thulium 69	ytterbium 70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
138.91 actinium 89	140.12 thorium 90	140.91 protactinium 91	144.24 uranium 92	[145] neptunium 93	150.36 plutonium 94	151.96 americium 95	157.25 curium 96	158.93 berkelium 97	162.50 californium 98	164.93 einsteinium 99	167.26 fermium 100	168.93 mendelevium 101	173.04 nobelium 102
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
[227]	232.04	231.04	238.03	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]

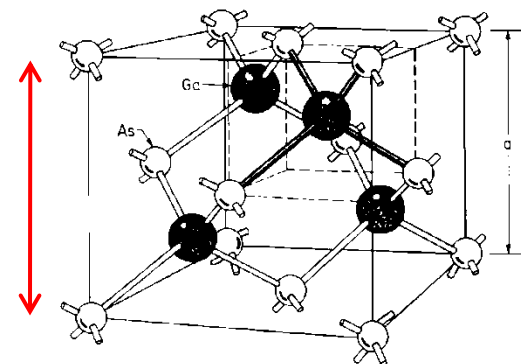
(補足) 化合物半導体混晶



格子定数が小さい→バンドギャップ大きい

2種類の化合物半導体(例えば、GaAsとAlAs)の組成を調整することで、バンドギャップを調整することが可能

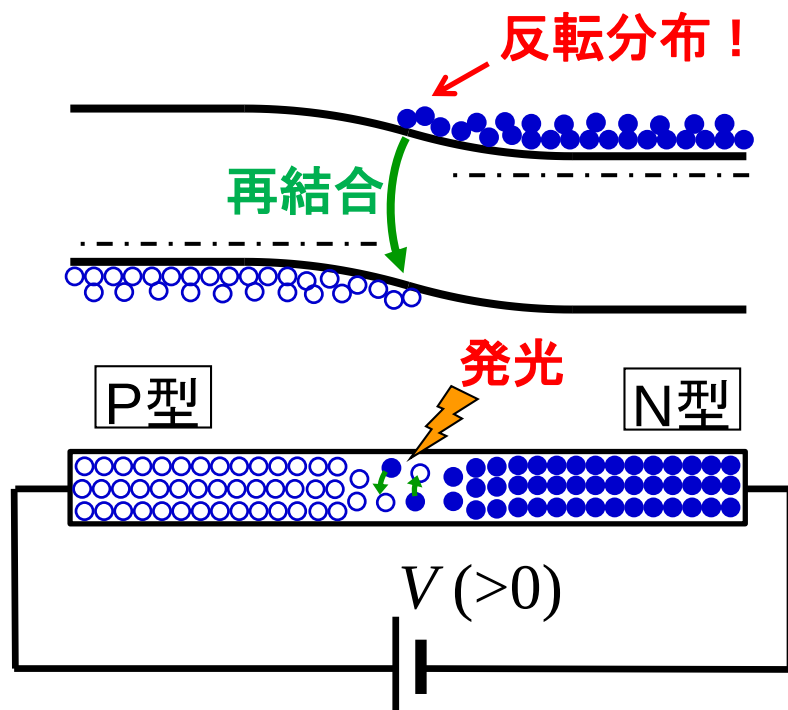
格子定数
(lattice
constant)



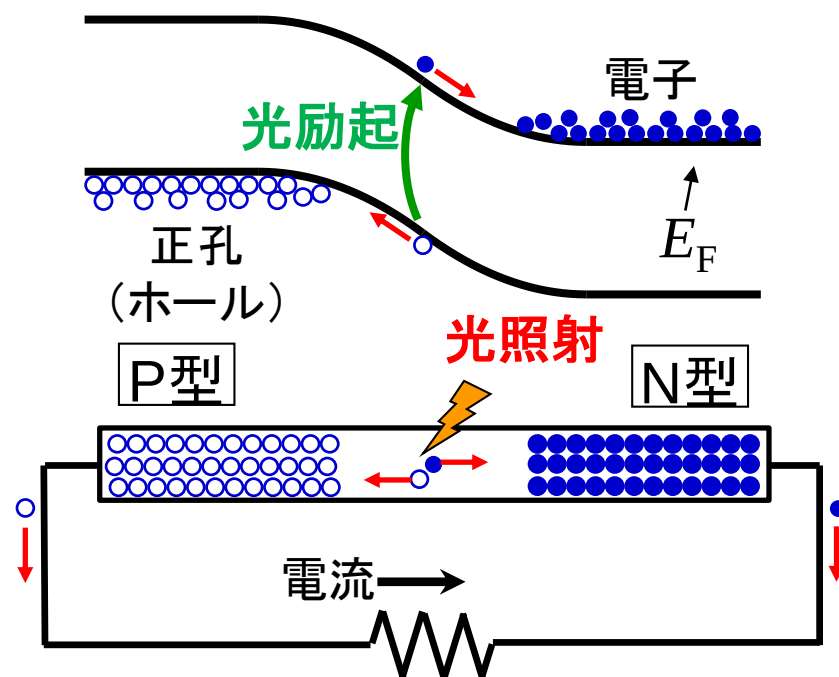
半導体の何がそんなに良いのか？

- PN接合を作ることによって、接合面（空乏層）に電子の出し入れが効率良くできる。
- 反転分布状態 ($N_2 > N_1$ の状態) を電氣的に簡単に作ることができる。
→ LED (発光ダイオード)、半導体レーザー
- PN接合面に電界が発生するので、外部電界をかけなくても電子が引き出せる → 太陽電池

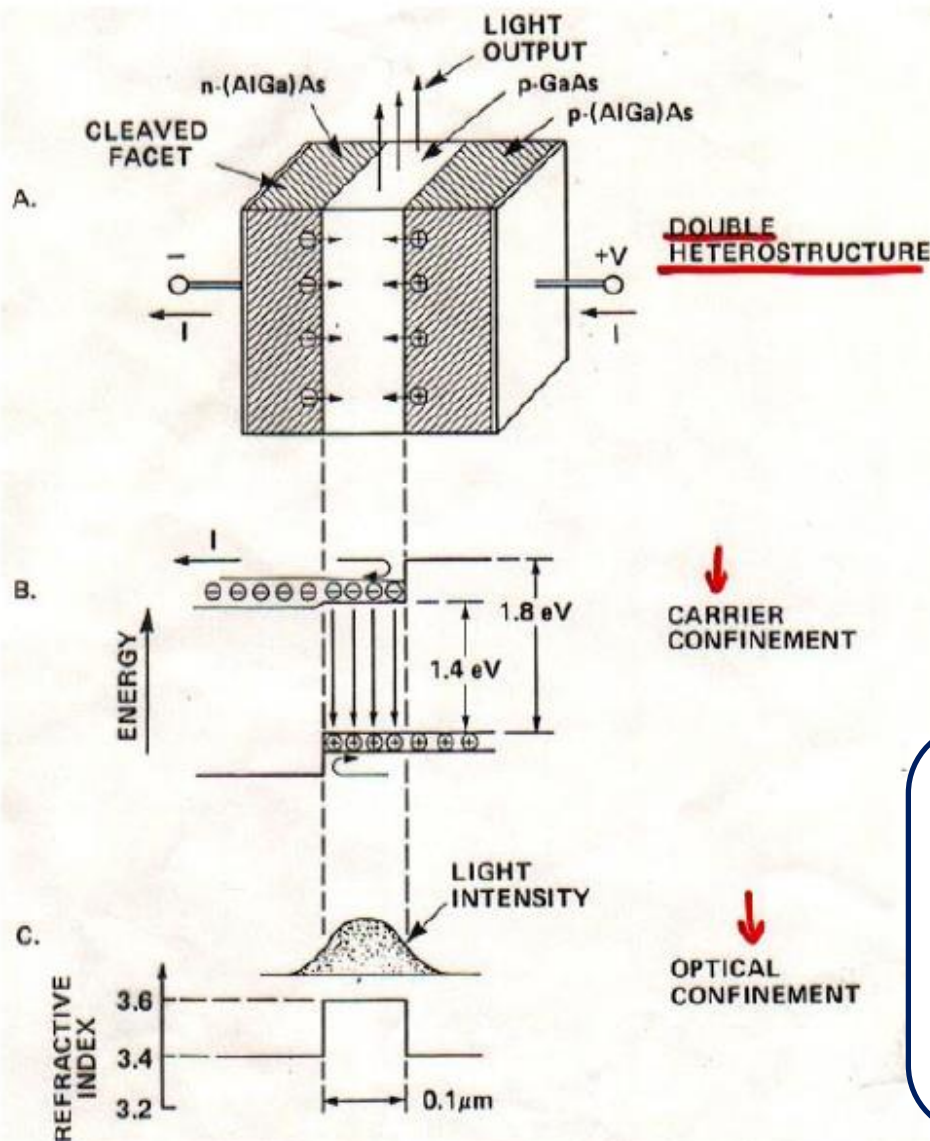
LED, 半導体レーザー



太陽電池



(補足) 半導体レーザーの鍵: ダブルヘテロ構造

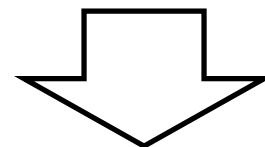


AlGaAs

- バンドギャップ: 大
- 屈折率: 小

GaAs

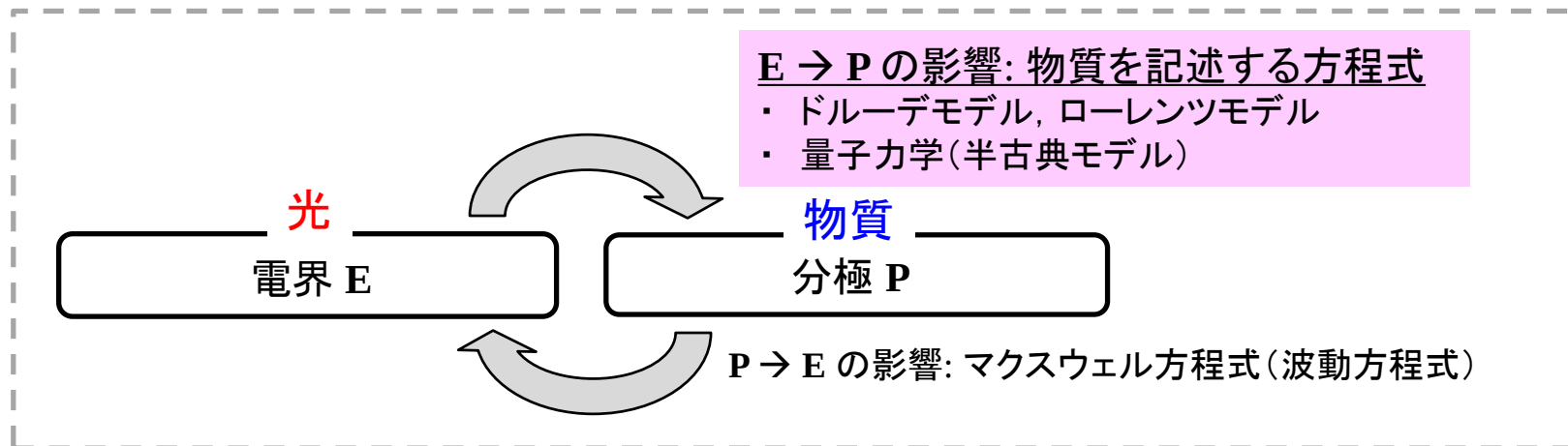
- バンドギャップ: 小
- 屈折率: 大



半導体を用いた世界初の
室温連続光レーザー発振

Z. I. Alferov (1970)
(2000年ノーベル物理学賞受賞)

これまで(3,4,5,6)のまとめ



- 光電界により物質中の分極が変化する → 「物質をどう記述するか?」を議論した
- 金属中の自由電子の動きは、古典的にドルードモデルにより解析可能
 - 金属の光学特性は、プラズマ周波数 ($\varepsilon = 0$ となる周波数) を境に劇的に変化する
 - プラズマ周波数は、電子の集団振動の固有周波数として理解できる
- 束縛電子の動きは、古典的にローレンツモデルにより解析可能
 - 振動子の固有振動と光が結合することで、屈折率の波長依存性(分散)が生じる
 - 実際の物質は、複数の極(振動子)の重ね合わせとしてモデル化できる
 - 振動子の強さ、固有周波数、減衰率はフィッティングで求める

これまで(3,4,5,6)のまとめ

- 振動子の強さや固有周波数を定量的に議論するには、**半古典モデル**が必要
- 半古典モデル: **電子を量子論的に扱う**(光は古典的扱いのまま)
 - “光による遷移”は、「光電界により電子の波動関数が偏り、その結果、他のエネルギー固有状態の振幅が増える現象」と解釈できる
 - 遷移率は、**時間に依存した摂動論**により定量的に議論できる
 - その結果、(空間的)**選択則**や**フェルミの黄金律**が導かれる
- 結晶: 原子や分子が周期的に並び、ポテンシャルが周期的なもの
 - 結晶中の波動関数は、**ブロッホの定理**を満たし、**結晶運動量** k により記述される
 - **半導体**は結晶の一種であり、バンドギャップが小さな絶縁体のこと
 - 選択則より、結晶運動量が十分に近い状態間のみ光遷移が許される
 - **直接遷移型半導体**(GaAsなど): k が一致しているので効率良く遷移が起こる
 - **間接遷移型半導体**(Siなど): k が異なるので一般的に遷移効率は低い