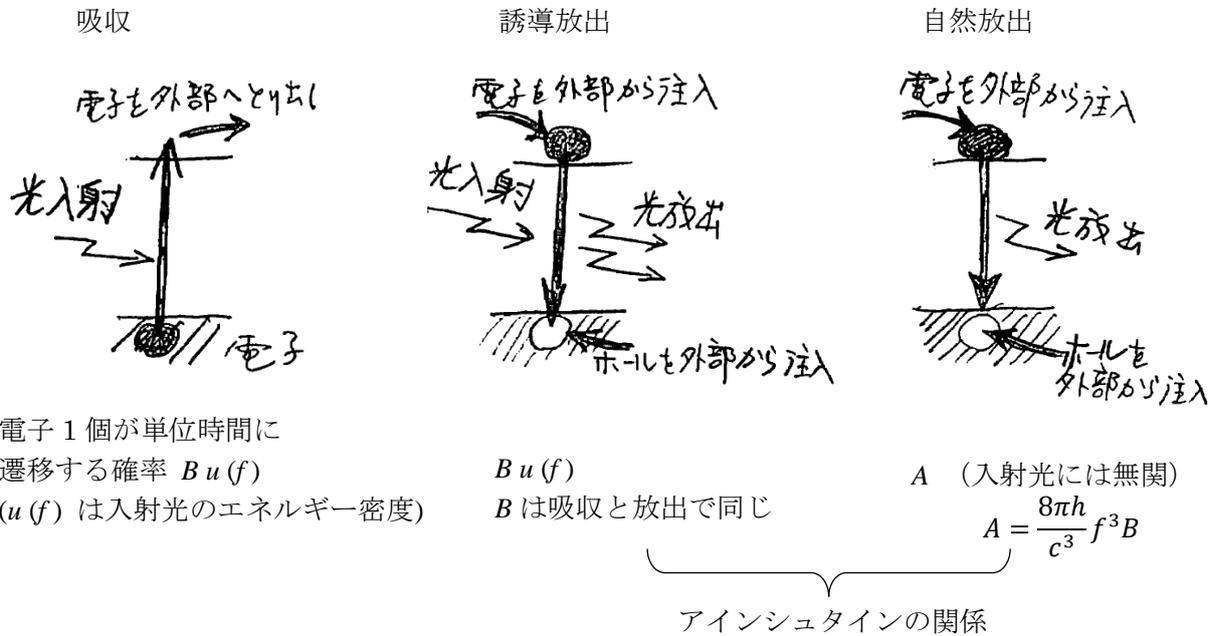


電子と光の相互作用 (半古典論)

- ・遷移確率、光の吸収と放出、フェルミの黄金律、双極子モーメント

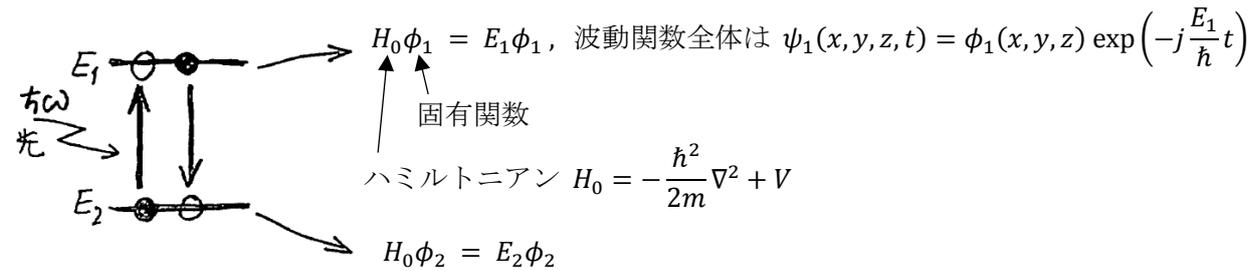
電子と光の相互作用



吸収と放出の関係はアインシュタインの関係式で明らかになったが、遷移確率 B そのものはまだ導出できていない。これを今回、量子論を用いて行う。

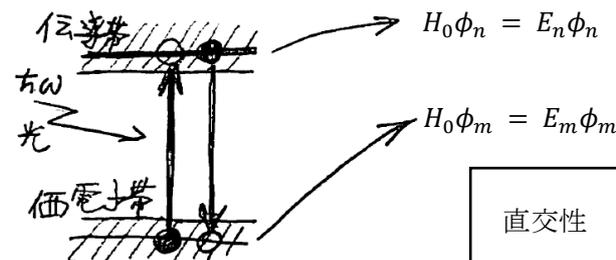
半古典論による解析

シュレンディンガー方程式から始める



半導体のバンドの場合

バンドの中の各準位にひとつずつ波動関数がある



直交性	$\iiint \phi_n^* \phi_m dx dy dz = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & (m = n) \\ 0 & (m \neq n) \end{cases}$
完全性	任意の関数が ϕ_i で展開できる $\varphi = \sum_i c_i \phi_i$

▶ 光が入射していないとき

上記の波動関数と方程式はそのまま変化しない
伝導帯の準位 m にいる電子に対して

$$H_0\psi_m = j\hbar\frac{\partial\psi_m}{\partial t} = E_m\psi_m, \quad \psi_m(x, y, z, t) = \phi_m(x, y, z) \exp\left(-j\frac{E_m}{\hbar}t\right)$$

価電子帯の準位 n にいる電子に対しても同様。

電子はこれらの準位に留まり、エネルギーは変化しない。

(光以外で起こる電子の散乱でエネルギーが変化することは無視する。)

▶ 光が入射したとき

光が入射する前に価電子帯のひとつの準位 $n=2$ にいた電子について考える。

光が入射する前にはこの電子の波動関数は $\psi_2 = \phi_2 \exp\left(-j\frac{E_2}{\hbar}t\right)$ であったが、光の入射によって ψ_2 から ψ に変化したとすると、 ψ の方程式は

$$(H_0 + V_{int})\psi = j\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad t \leq 0 \text{ において } V_{int} = 0, \psi = \psi_2$$

↑
光と電子の相互作用のハミルトニアン

相互作用のハミルトニアン

相互作用のハミルトニアン V_{int} は、電界 \mathbf{E} の中にいる電子のポテンシャルエネルギー $\int \mathbf{e}\mathbf{E} \cdot d\mathbf{r}$ である。ただし積分は基準点から電子の移動経路に沿って行う。

ここでは \mathbf{E} は光の電界で $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ であるが、電子の移動距離が光の波長に比べて非常に小さいとすると、その範囲内では電界はほとんど一定と考えてよい。

このとき、ポテンシャルの基準点と電子の位置を原点付近とすれば

$$V_{int} \cong \mathbf{e}\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{e}\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega t$$

(この近似は双極子近似とよばれる。)

注：原子の中にいる電子の場合は、原子の大きさが光の波長に比べて非常に小さいので上の近似はよく成り立つ。

半導体内の電子の波動関数はブロッホ関数で、半導体全体に広がっているため、光の波長よりも大きな半導体中ではこの近似が成り立っていないようにみえる。

しかし、実際には格子振動などや不純物による散乱のために、電子の波動関数は細かく切られてしまい、短い波束になっていると考えてよい。この波束は光の波長より十分短い、その範囲ではほぼブロッホ関数とみなしてよいほど原子が周期的に十分たくさん並んでいる。

結局、光が入射したときの方程式は

$$(H_0 + \mathbf{e}\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}_0 \cos \omega t)\psi = j\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad t \leq 0 \text{ において } E_0 = 0, \psi = \psi_2 = \phi_2 \exp\left(-j\frac{E_2}{\hbar}t\right)$$

これは電子を量子論で、光を古典論で扱っているため、半古典論とよばれる。

この方程式を以下のように近似的に解く。

解を $\psi = \sum_n c_n(t)\psi_n = \sum_n c_n(t) \exp\left(-j\frac{E_n}{\hbar}t\right)\phi_n$ とおく。 $t \leq 0$ において $c_n = \begin{cases} 1 & (n = 2) \\ 0 & (n \neq 2) \end{cases}$

これを上の方程式に代入し、両辺に ϕ_m をかけて x, y, z で積分すると ϕ_m の直交性を利用して次式が得られる。

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{1}{j\hbar} \sum_n c_n \mathbf{er}_{mn} \cdot \mathbf{E}_0 \cos\omega t \exp\left(-j\frac{E_m - E_n}{\hbar}t\right) \quad \text{ただし、} \mathbf{r}_{mn} = \iiint \phi_m^* \mathbf{r} \phi_n dx dy dz = \langle \phi_m | \mathbf{r} | \phi_n \rangle$$

\mathbf{er}_{mn} は電子の電気双極子モーメントの行列要素と呼ばれる。

入射光が弱く ψ の変化が小さい場合を考えると、上式の右辺で $c_2 \cong 1, c_n \cong 0 (n \neq 2)$ とおけるので

$$\begin{aligned} c_m &\cong \frac{1}{j\hbar} \mathbf{er}_{m2} \cdot \mathbf{E}_0 \int_0^t \cos\omega t \exp\left(-j\frac{E_m - E_2}{\hbar}t\right) dt \quad (m \neq 2) \\ &= \frac{1}{j\hbar} \mathbf{er}_{m2} \cdot \mathbf{E}_0 \int_0^t \frac{e^{j\omega t} + e^{-j\omega t}}{2} \exp\left(-j\frac{E_m - E_2}{\hbar}t\right) dt \\ &= \frac{\mathbf{er}_{m2} \cdot \mathbf{E}_0}{2\hbar} \left[\frac{1 - \exp\left\{j\frac{\hbar\omega - (E_m - E_2)}{\hbar}t\right\}}{\omega - (E_m - E_2)/\hbar} + \frac{1 - \exp\left\{j\frac{\hbar\omega + (E_m - E_2)}{\hbar}t\right\}}{\omega + (E_m - E_2)/\hbar} \right] \end{aligned}$$

ここで、 $E_m - E_2 > 0$ とすると、上式の[]内の2つの項のうち、第1項が $\omega \cong (E_m - E_2)/\hbar$ の付近で非常に大きくなるので、第2項を無視する。(=回転波近似。これは電界の時間変化 $\cos\omega t = (e^{j\omega t} + e^{-j\omega t})/2$ のうちの第2項を無視することに対応している。)

$$c_m \cong \frac{\mathbf{er}_{m2} \cdot \mathbf{E}_0}{2\hbar} \frac{1 - \exp\left\{j\frac{\hbar\omega - (E_m - E_2)}{\hbar}t\right\}}{\omega - (E_m - E_2)/\hbar}$$

解の波動関数は、この c_m を用いて

$$\psi \cong \psi_2 + \sum_{\substack{m \\ (m \neq 2)}} c_m \psi_m$$

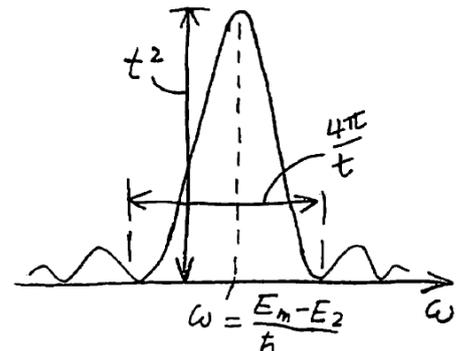
つまり、 $t=0$ では電子の状態は ψ_2 であったが、 $t>0$ では $m=2$ 以外の状態も混ざってくる。

ψ の中に $\psi_m (m \neq 2)$ が見出される確率は

$$\begin{aligned} |c_m|^2 &\cong |\mathbf{er}_{m2} \cdot \mathbf{E}_0|^2 \frac{1}{4\hbar^2} \left| \frac{1 - \exp\left\{j\frac{\hbar\omega - (E_m - E_2)}{\hbar}t\right\}}{\omega - (E_m - E_2)/\hbar} \right|^2 \\ &= |\mathbf{er}_{m2} \cdot \mathbf{E}_0|^2 \frac{1}{4\hbar^2} \left[\frac{\sin\left\{\frac{1}{2}\left(\omega - \frac{E_m - E_2}{\hbar}\right)t\right\}}{\frac{1}{2}\left(\omega - \frac{E_m - E_2}{\hbar}\right)} \right]^2 \end{aligned}$$

この式の [] の部分は右図に示すように、 $\omega = (E_m - E_2)/\hbar$ にあるピークが t^2 に比例し、その幅は t に逆比例する。また、 $-\infty \sim +\infty$ での積分は t に比例する。

したがって、遷移確率は、時間とともに $\omega = (E_m - E_2)/\hbar$ の付近だけで生じるようになる。



t が十分大きいところでは

$$|c_m|^2 \cong |\mathbf{er}_{m2} \cdot \mathbf{E}_0|^2 \frac{\pi}{2\hbar} \delta(\hbar\omega - (E_m - E_2)) t$$

したがって、

- 状態 $m=2$ から他の状態への遷移確率は時間に比例する。
 - $E_m - E_2 = \hbar\omega$ となる状態 m (エネルギー E_m) にしか遷移しない。
- 以下、この状態(エネルギー)を $m=1$ ($E_m = E_1$) とおく。

単位時間あたりに状態 2 から 1 遷移する確率は

$$\frac{|c_1|^2}{t} \cong |\mathbf{er}_{12} \cdot \mathbf{E}_0|^2 \frac{\pi}{2\hbar} \delta(\hbar\omega - (E_1 - E_2))$$

これをフェルミの黄金律という。すなわち、遷移確率 (単位時間あたり) は

$$\left[\begin{array}{l} \text{相互作用の行列要素の絶対値の二乗に比例} \\ \text{エネルギー保存則 } E_1 - E_2 = \hbar\omega \text{ (ボーアの法則) を満たす。} \end{array} \right]$$

以上の結果をもとに、アインシュタインの関係式の係数 B を導出する。

アインシュタインの関係式では、単位時間あたりの遷移確率は Bu で表されている。

入射光のエネルギー密度 u (光の 1 周期で時間平均) は

$$u = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\omega/2\pi} \left(\frac{1}{2} \varepsilon E^2 + \frac{1}{2} \mu H^2 \right) dt = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\omega/2\pi} \varepsilon E^2 dt = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\omega/2\pi} \varepsilon E_0^2 \cos^2 \omega t dt = \frac{1}{2} \varepsilon E_0^2$$

$$H = \sqrt{\varepsilon/\mu} E$$

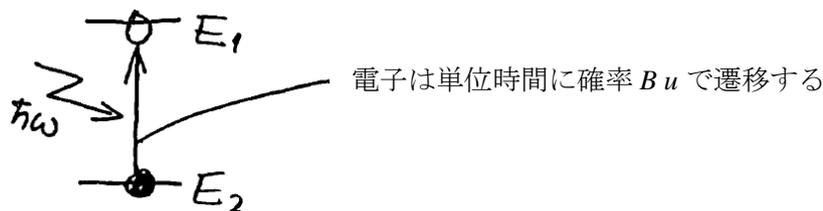
これをフェルミの黄金律に用いると

$$\frac{|c_1|^2}{t} \cong |\mathbf{er}_{12}|^2 \frac{\pi}{\varepsilon\hbar} \delta(\hbar\omega - (E_1 - E_2)) \times u$$

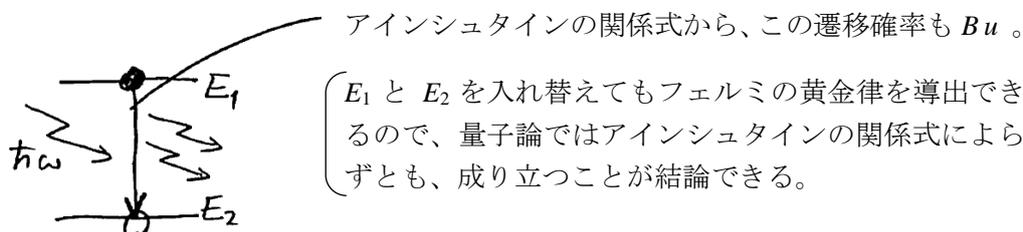
したがって、係数 B は

$$B = |\mathbf{er}_{12}|^2 \frac{\pi}{\varepsilon\hbar} \delta(\hbar\omega - (E_1 - E_2))$$

光吸収

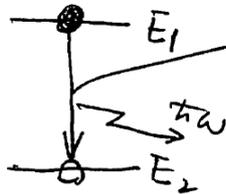


誘導放出



(問) 上の解析では光吸収を扱ったので、 $t=0$ での状態 (E_2) は遷移先 (E_1) より低いエネルギーであったが、高いエネルギーから低いエネルギーへの遷移に対してもフェルミの黄金律が成り立つことを確認せよ。このときの計算では、途中の近似で光吸収とやや異なるところがあるがどこだろうか。

自然放出



自然放出の遷移確率/単位時間は

$$A = \frac{2\omega^2}{\pi c^3} B \quad (= \text{モード密度} \times B)$$

上記の B の導出は半古典論で行っているが、電磁界も量子化する完全な量子論で解析すると、この関係も直接導出できる。

誘導放出では、放出される光は入射光と同じ位相になる、つまり、入射光と出射光はコヒーレント (これは電磁界も量子化する完全な量子論でないと導出できない)。

レーザーは誘導放出を利用するので出力光はコヒーレント (後述)。

自然放出では、入射光なしで光が放出されるので、出射光の位相は時間的に切れ切れになっている。

LED は自然放出を利用するので出力光はインコヒーレント (後述)。

遷移の選択則

E_1 と E_2 の間にエネルギー保存則 $E_1 - E_2 = \hbar\omega$ が成り立つ場合でも、もし $r_{mn} = 0$ となるような波動関数であれば、遷移確率は 0 となるので、光吸収や放出は起こらない。

(例)

右図は井戸形ポテンシャルに閉じ込められた電子の波動関数を表している。

いま、 $E_3 - E_1 = \hbar\omega$ を満たす光が入射したときの遷移を考えると、この遷移に対する r_{13} は

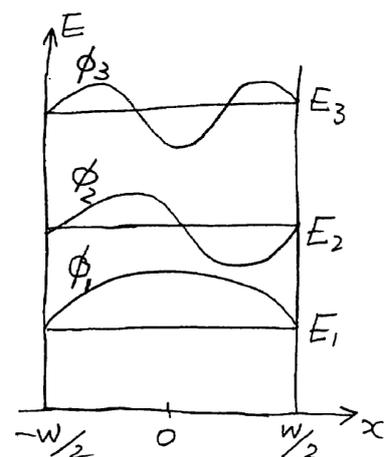
(これは 1 次元問題なので r_{13} は x 方向のみになる。)

$$x_{13} = \int_{-W/2}^{W/2} \phi_1 x \phi_3 dx$$

ところが、この積分の中の波動関数 ϕ_1 と ϕ_3 は $x=0$ に対して正負対称であり、 x は反対称であるから、この積分は 0 になる。

したがって、これらの準位の間では遷移が生じない。

一方、 ϕ_1 と ϕ_2 は対称性が異なるので、この準位の間では、 $E_2 - E_1 = \hbar\omega$ を満たす光が入射したときには遷移が生じる。



上の例のように、波動関数の対称性が異なっている準位間でのみ遷移が生じる。

半導体の場合は、波動関数がブロッホ関数なので、このようなわかりやすい対称性はないが、同じような対称性の結果として、伝導帯と価電子帯の間の遷移では、運動量の保存則（波数 k が同じ波動関数の間でしか遷移は起こらない）が生じる。

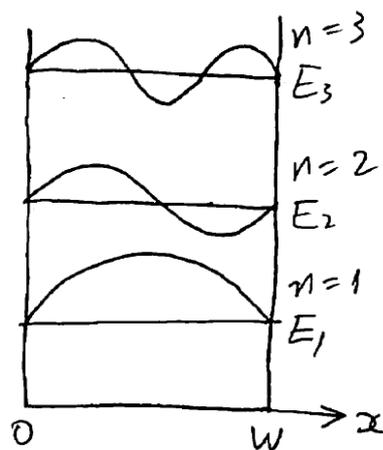
このことから、発光に適した半導体とそうでない半導体（直接遷移型と間接遷移型）が存在する。（これについては後述する。）

(問) 幅 W の無限に深い 1 次元井戸形ポテンシャルに閉じ込められた電子の、規格化された波動関数は、エネルギーの低いほうから順に $n = 1, 2, \dots$ と番号をつけて

$$\phi_n = \sqrt{\frac{2}{W}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

と表される。このとき、

- (1) $n = 1$ と 2 の間の遷移を起こさせる入射光の角周波数を求めよ。電子の質量を m とする。
- (2) $n = 1$ と 2 の間の電気双極子モーメントの長さ x_{12} を計算せよ。



遷移という動作のイメージについて (参考)

電子の遷移は確率で表されている。これは、 E_1 から E_2 (あるいはその逆) へ瞬間的に移るように見えるので、電子が運動しているというイメージがしにくい。

しかし、電子が光を放出 (あるいは吸収) しているときには、次のような運動のイメージが可能である。

光が入射したとき、 $t = 0$ で E_2 にいた電子の波動関数は、上の解析から次のように書ける。

$$\psi \cong \psi_2 + \sum_{m \neq 2} c_m \psi_m \cong \psi_2 + c_1 \psi_1 \cong \phi_2 \exp\left(-j \frac{E_2}{\hbar} t\right) + c_1 \phi_1 \exp\left(-j \frac{E_1}{\hbar} t\right)$$

$E_1 - E_2 = \hbar\omega$ となる準位のみ遷移

電子の分布 (電子雲) は (簡単のため ψ_1 と ψ_2 は実数関数とする)

$$|\psi|^2 \cong \psi_2^2 + |c_1|^2 \psi_1^2 + 2\psi_1 \psi_2 |c_1| \cos(\omega t + \alpha)$$

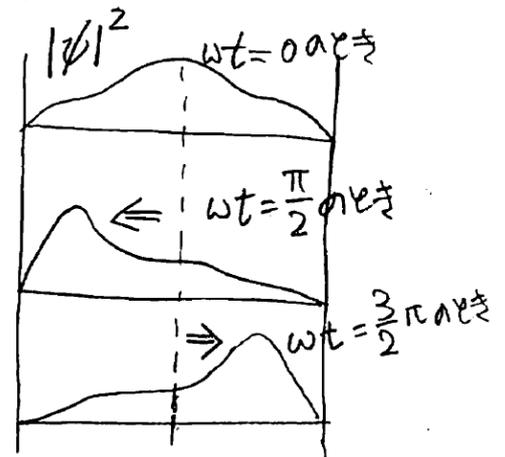
α は c_1 の偏角 (ωt に比べてゆっくり変化するのでほぼ定数)

この式の第 3 項は光の周波数で振動している。

したがって、電子遷移において電子は以下のような運動をしている。

光入射

- E_1 と E_2 の状態が混ざる
- E_1 と E_2 の波動関数がビートを起こし
 E_1 と E_2 の差の周波数で振動
- 電子雲が振動する
 = 電流振動
- アンテナとして電磁波を放射または受信
 大雑把に言うと、係数 B に含まれる r_{12} がアンテナの長さ



詳しく調べると、波動関数の振動は光吸収のときは入射光と同位相で、エネルギーは光から電子へ。誘導放出のときは入射光と逆位相で、エネルギーは電子から光へ。

どちらの場合も、電子の波動関数は入射光とコヒーレントに（一定の位相関係を保って）振動する。

電子の散乱の影響について（参考）

光吸収（または誘導放出）の遷移確率には δ 関数が含まれており、この因子がエネルギーの保存則 $E_1 - E_2 = \hbar\omega$ を表している。

これは、外部から光以外に電子に作用するものがないという仮定のもとに成り立っている。

実際には、半導体中では格子振動（フォノン）や不純物により散乱を受け、それによって、光との相互作用が妨げられる。このため、エネルギー保存則に不確定性が生じる。

最初 E_2 にいた電子が光との相互作用を開始してから時間 τ の後にそのような散乱が起こったとすると、遷移先のエネルギー E_1 にはおおよそ $\tau \Delta E_1 \sim \hbar$ で表される不確定性が生じる。

このため遷移確率の式は、幅が $\rightarrow 0$ の δ 関数の因子が \hbar/τ 程度の幅をもつ関数で置き換えられる。散乱の理論解析は複雑なので省略するが、近似的には δ 関数が以下のようにローレンツ関数で置き換えられる。

$$\delta(\hbar\omega - (E_1 - E_2)) \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\hbar/\tau}{(\hbar\omega - (E_1 - E_2))^2 + (\hbar/\tau)^2}$$

