

光物性基礎とデバイス応用

～プランクの熱放射則～



熱放射とは

- 物体はその温度に応じた電磁波を放射している。⇒熱放射



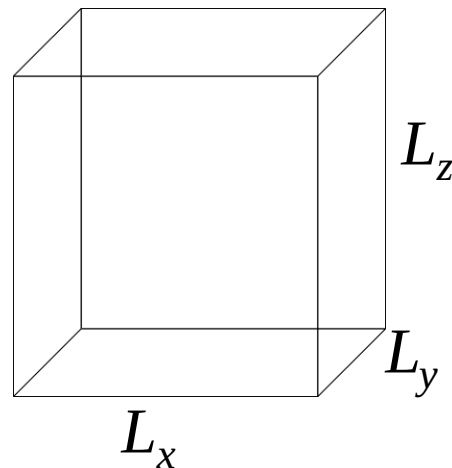
- その電磁波は広範囲の周波数を含むが、最大強度の周波数は温度で決まる。(物質の性質にはほぼよらない)
⇒可視光なら目で見える($>600^{\circ}\text{C}$)。室温付近だと赤外線なので目では見えない。
- 熱放射のスペクトル(電磁波強度の周波数分布)を求めてみよう。

Step 1:

空間に存在できる光の周波数＝振動数の数を数える

- 単位体積あたりに存在できる光の振動数は無限には存在できず、有限の値になる。
- 完全導体の壁に囲まれた空洞(各辺の長さ $L_x L_y L_z$ の直方体)を考える。

(一番最後に $L_x, L_y, L_z \rightarrow \infty$ とする)



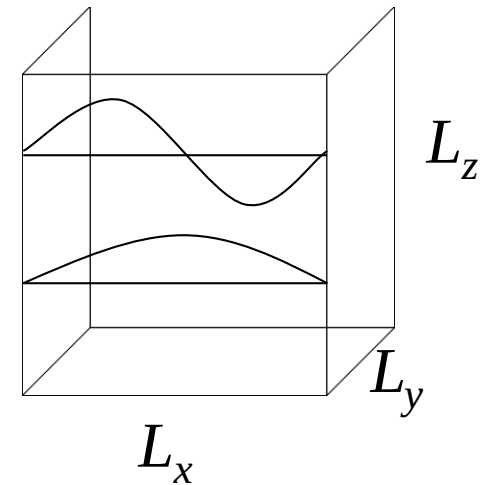
- Maxwell方程式から導かれる電磁波方程式を解くと、このような空洞内の定在波の電界は**正弦波**で表され、**境界で電界=0**の境界条件から**定在波**の波長は、x方向の電界成分について

$$L_x = \frac{\lambda_x}{2} n_x \Leftrightarrow \lambda_x = \frac{2L_x}{n_x}$$

のみが許されることがわかる。

波数 $k = 2\pi/\lambda$ で書き直すと

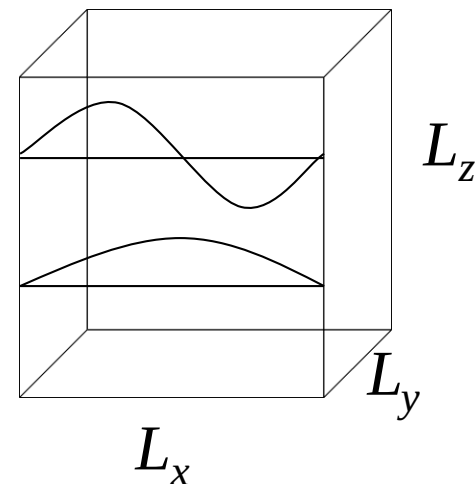
$$k_x = \frac{n_x \pi}{L_x} \quad (n_x = 1, 2, 3, \dots)$$



y 方向、 z 方向についても同様に、

$$k_y = \frac{n_y \pi}{L_y} \quad (n_y = 1, 2, 3, \dots)$$

$$k_z = \frac{n_z \pi}{L_z} \quad (n_z = 1, 2, 3, \dots)$$



存在を許される電磁波の波数は、上記 (k_x, k_y, k_z) のとびとびの値の組み合わせのみに限られる。

k_x, k_y, k_z を直交座標軸とする空間(**k 空間**)を考えると、 (k_x, k_y, k_z) の値の組み合わせは、 k 空間中の**格子点**の1つ1つに対応する。

k 空間中の格子点 (k_x, k_y, k_z) は、個数空間の格子点 (n_x, n_y, n_z) と1対1に対応する。 $\longrightarrow (k_x, k_y, k_z) = \pi \left(\frac{n_x}{L_x}, \frac{n_y}{L_y}, \frac{n_z}{L_z} \right)$

$n_x, n_y, n_z > 0$ だから $k_x, k_y, k_z > 0$ の領域のみ考えればよい。

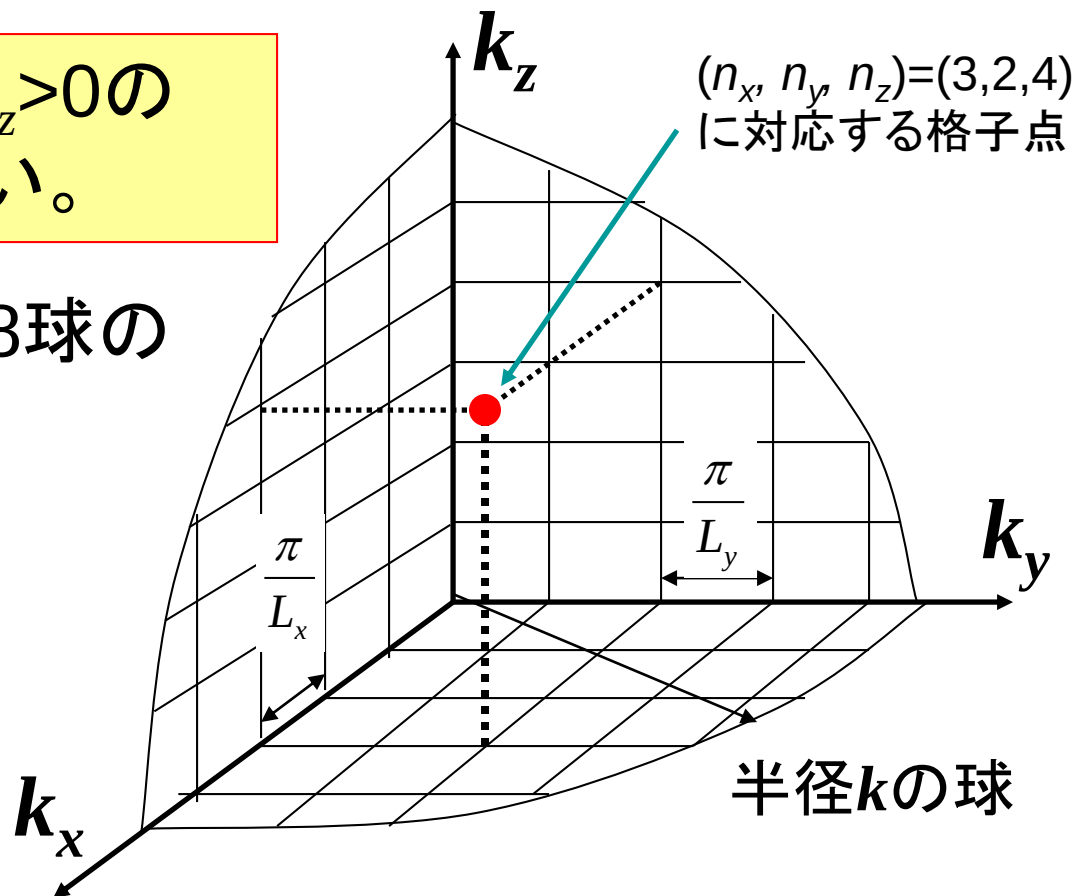
k 空間中の半径 k の1/8球の体積は、

$$\frac{4\pi k^3}{3} \cdot \frac{1}{8}$$

ただし

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

(ちなみに $\omega = ck$)

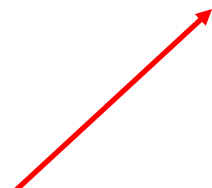


格子点間隔が十分細かい、すなわち L が十分大きければ、
定在波の個数は、 k 空間における体積を、**格子点**
 (k_x, k_y, k_z) で構成される単位体積

$$\frac{\pi}{L_x} \cdot \frac{\pi}{L_y} \cdot \frac{\pi}{L_z} = \frac{\pi^3}{L_x L_y L_z}$$

$$\frac{4\pi k^3}{3} \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{\pi^3}$$

で割れば求められる。すなわち



さらに、電磁波は横波なので、電界が直交する**定在波**
が2つ存在することから**2を乗ずる**と、波の個数 $N(k)$ は

$$N(k) = \frac{\frac{4\pi k^3}{3} \cdot \frac{1}{8}}{\frac{\pi^3}{L_x L_y L_z}} \cdot 2 = \frac{k^3}{3\pi^2} L_x L_y L_z$$

$k \sim k+dk$ の空間に存在する波の数 $n(k)dk$ (下図で、球の薄皮の部分に存在する格子点の数)の $n(k)$ とは、単位 k 当たりの波の数であり、 $N(k)$ を k で微分すると求めることができる。

(別の求め方として、球の表面積 $4\pi k^2 \times dk$ を $\pi^3/L_x L_y L_z$ で除しても同じこと)

$$n(k) = \frac{dN(k)}{dk} = \frac{k^2}{\pi^2} V$$

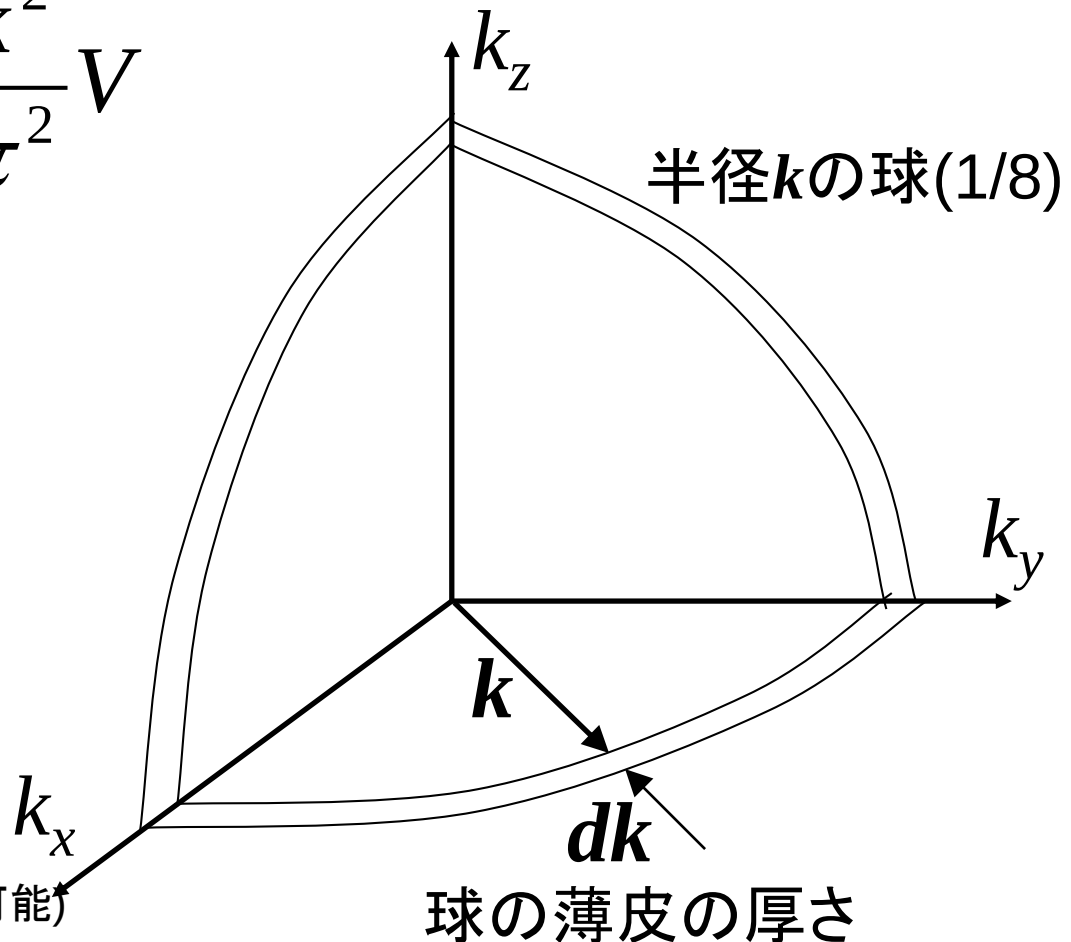
ただし $V = L_x L_y L_z$
(空洞の体積)

単位体積あたりの $n(k)$ 、

すなわち
$$\frac{n(k)}{V} = \frac{k^2}{\pi^2}$$

を「モード密度」とも呼ぶ。

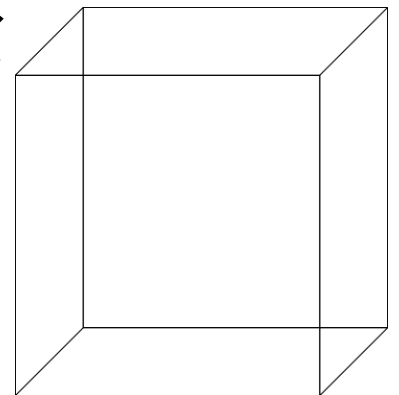
($L_x, L_y, L_z \rightarrow \infty$ でも上記モード密度が適用可能)
(固体中の状態密度に類似する概念)



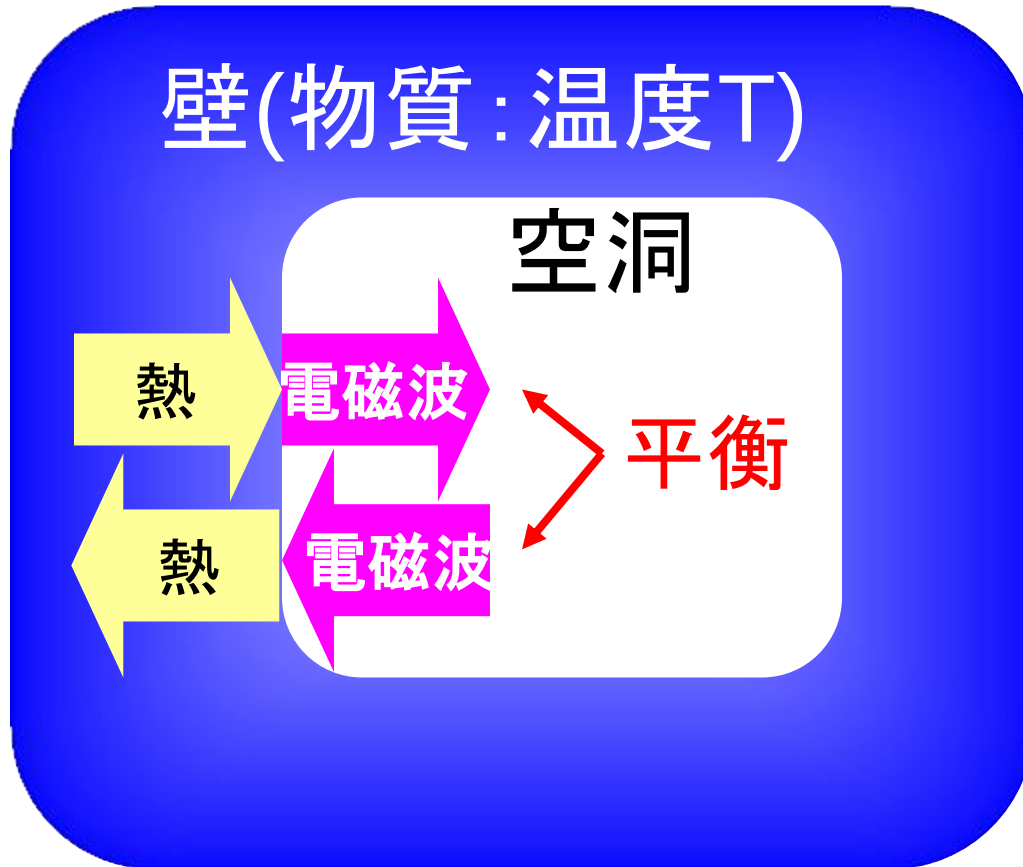
Step 2:

空洞内の光(電磁波)のエネルギーを求めよう

- 定在波の波形(モード、振動様式)はわかったが、それだけでは振幅は決まらない。→エネルギーは決まらない。
- 温度 T の壁との間で、**熱平衡状態**が成立していると**仮定**する。
(こうすると、エネルギーが決まる)



熱平衡状態とはどういうことか？



- 壁は「熱」の形でエネルギーを保持すると仮定する。
- 空洞は「電磁波(の定在波)」の形でエネルギーを保持すると仮定する。
- 壁(熱)と空洞(電磁波)の間のエネルギー変換のメカニズムは今は問わないが、結果的に、

熱平衡状態とは、空洞内と壁の間のエネルギーの出入りが十分速やかに行われ、釣り合っている(差し引き0の)状態

Planckの量子仮説

- 角周波数 ω の光（電磁波）のエネルギーは次のような飛び飛びの値を取ると仮定する。

$$E = n\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

光子(フォトン)

- 元々はPlanckによる仮定であったが、その後作られた量子力学では、電磁波は複数の調和振動子で表され、その1つの調和振動子のエネルギー固有値が

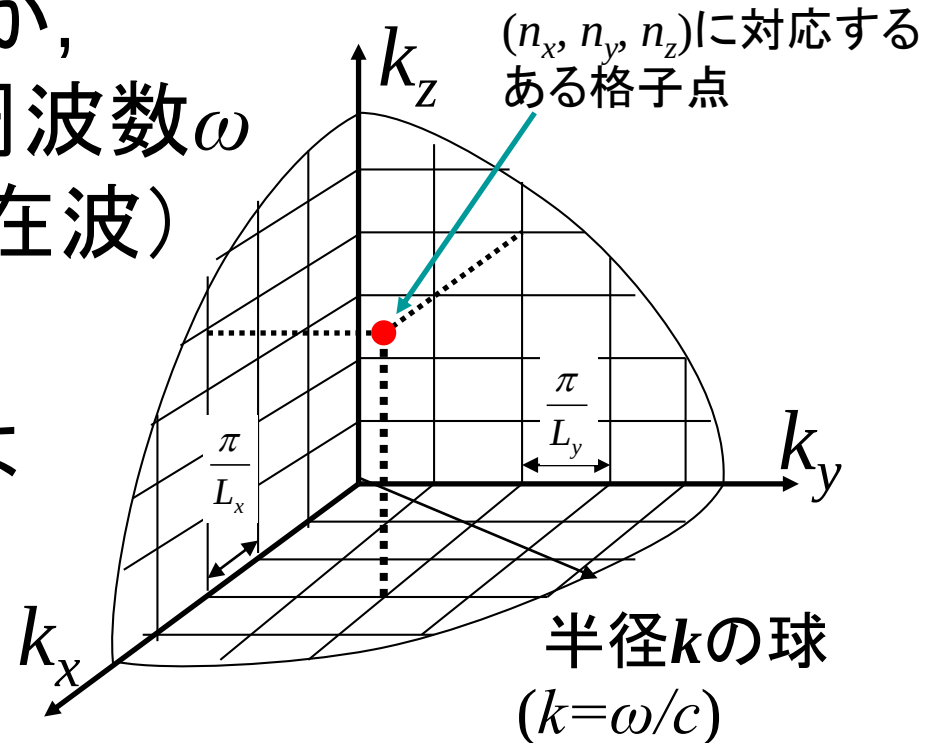
$$E = \left(s + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (s = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

であることが後でわかった。

調和振動子のエネルギー

$$E = n\hbar\omega$$

- エネルギーは角周波数 ω と、整数値 n で決まる。
- k 空間の1つの格子点が、 $\omega = ck$ の関係により角周波数 ω の1つの振動子(=定在波)に対応する。
- 角周波数 ω の振動子は球の薄皮部分の中に複数存在し得る。



- k 空間の1つの格子点は1つの定在波に対応する。
- これは、もし定在波が存在するとすればこのような形で存在し得る、という部屋の間取りのようなもの。
- その部屋に実際に定在波が存在しているかどうかは別の考察が必要なのである。

- 電子の場合は、1つの状態に1つの電子、というパウリの排他原理があったが、光には無い。
- 1つの振動子(定在波)にはいくつの「光子」が入ってもよいのである。
- 1つの振動子には s 個($s=0,1,2,\dots\rightarrow\infty$)の光子が入り得て、さらにこの振動子が複数個(たとえば N 個,すなわち, ω を固定すれば先に計算したモード密度の数だけ)存在する。
- このような系に、**全エネルギーが一定という拘束条件を付けて**、光子を各格子点にランダムに配置していく。配置のさせ方は複数通りあるであろう。

空洞内電磁波の調和振動子モデル

振動子1

振動子2

振動子3

⋮

振動子 i

- 複数の振動子で構成される
- 角周波数 ω も一般にはお互いに異なる
- 角周波数が ω である振動子の数密度はモード密度で与えられる

まず、角周波数 ω の振動子が N 個ある場合を考えてみよう。

$$k=2\pi/\lambda, 2\pi f=\omega, c=\lambda f = \omega/k \therefore \omega=ck$$

k と ω は単純な比例関係にある. すなわち、 $d\omega=cdk$
 k 空間で数えたモード密度は ω 空間の密度にもすぐ変換できる.

角周波数 ω の電磁波の エネルギー(密度)を計算する手順

- 角周波数 ω の振動子に注目して、あり得るすべての振動子の数(密度)を数える

→ モード密度 n

$$k=2\pi/\lambda, 2\pi f=\omega, c=\lambda f = \omega/k \therefore \omega=ck$$

- 角周波数 ω の振動子1つ分のエネルギーの期待値(平均値) $\langle E_{\omega} \rangle$ を求める
- 角周波数 ω の電磁波のエネルギー密度 u は
 $u = n \times \langle E_{\omega} \rangle$

N個の調和振動子のエネルギー和

角周波数 ω の光子(調和振動子)がN個あるとする。
そのi番目の振動子のエネルギー E_i は

$$E_i = s_i \hbar \omega \quad (s_i=0,1,2,3,\dots) \quad (1/2 \text{は省略する})$$

エネルギー量子

N個の調和振動子のエネルギーの総和 E は

$$E = s_1 \hbar \omega + s_2 \hbar \omega + \cdots + s_n \hbar \omega$$

$$= \sum_{i=1}^N s_i \hbar \omega$$

$$\equiv n \hbar \omega$$

1個の場合と式の形は同じだが、同じ n を与える $(s_1, s_2, \dots, s_N)$ の組み合わせは複数通りある。

- 振動子が1個しかない場合は、エネルギーを決めると s は1通りに決まってしまう。
- 振動子が複数ある場合は、 s_i の組み合わせが複数出てくる。
- ω を固定した振動子が N 個あるとして、この N 個の振動子のエネルギーの総和が、 $n\hbar\omega$ になる確率を求めていく。

$$\begin{aligned}
 E &= s_1\hbar\omega + s_2\hbar\omega + \cdots + s_N\hbar\omega \\
 &= \sum_{i=1}^N s_i\hbar\omega \\
 &\equiv n\hbar\omega
 \end{aligned}$$

- このようになる確率 $P(n\hbar\omega)$ すなわち $P(E)$ を計算したい

N 個の調和振動子モデル

整数値

エネルギー

振動子 1

s_1

$s_1 \hbar \omega$

振動子 2

s_2

$s_2 \hbar \omega$

振動子 3

s_3

$s_3 \hbar \omega$

⋮

振動子 N

s_N

$s_N \hbar \omega$

エネルギーの総和

$$\hbar \omega \sum_{i=1}^N s_i$$

振動子の数 N が十分多い場合、
ある1つの調和振動子がエネルギー E を持つ確率
 $P(E)$ はボルツマン分布に従う。 → 導出は熱統計力学

$$P(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

(→次頁に、単純な実例を1つ示す。)

振動子の総数が少ない場合の例

例題) 3個の振動子を考える。全エネルギーが $3\hbar\omega$ 一定となる条件のもとで、各振動子のエネルギー E が $0, \hbar\omega, 2\hbar\omega, 3\hbar\omega$ となる確率 $P(E)$ をそれぞれ求めよ。

条件を満たす整数値 s_i の全ての組み合わせは下表。

振動子1	1	0	0	1	1	2	2	0	0	3
振動子2	1	2	1	0	2	0	1	0	3	0
振動子3	1	1	2	2	0	1	0	3	0	0

←たとえば振動子1の行を見ると、0が4つ、1が3つ、2が2つ、3が1つある。どの行を見ても同じ。

$$P(0)=4/10, P(\hbar\omega)=3/10, P(2\hbar\omega)=2/10, P(3\hbar\omega)=1/10$$

全部で10通りあるうち、 $E=0$ は4通り

n は $0 \sim \infty$ をとり得て、これらすべての確率の総和は1でなくてはならないから

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(E) = 1$$

これより $P(E) = \frac{\exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}$ と確率 $P(E)$ が求まる。

未知であった比例係数が決まったことにより、

導出1

振動子 ω のエネルギーの期待値 $\langle E_\omega \rangle$ は、

$$\langle E_\omega \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{n\hbar\omega}_E P(E) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

導出2

つまり、たくさんの振動子の集まりが温度Tにあるとき
角振動数 ω の振動子には、前式のエネルギーが配分
される。

従って、このときのエネルギー量子の平均個数は

$$\langle N_{\omega} \rangle = \frac{\langle E_{\omega} \rangle}{\hbar \omega} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}$$

$$c = f\lambda, \omega = 2\pi f, k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{などの関係式から} \quad \omega = ck$$

$$\text{よって上式は、} \langle N_{\omega} \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar ck}{k_B T}\right) - 1}$$

また、先に求めた電磁波のモード数 $n(k)$ に、エネルギー量子の平均エネルギー $\langle E_\omega \rangle$ を乗ずれば、実際の電磁波のエネルギー $u_k(k)$ が求まる。すなわち、

$$u_k(k) = \frac{k^2}{\pi^2} V \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} = \frac{k^2}{\pi^2} V \frac{\hbar c k}{\exp\left(\frac{\hbar c k}{k_B T}\right) - 1}$$

$$= \frac{\hbar c V}{\pi^2} \frac{k^3}{\exp\left(\frac{\hbar c k}{k_B T}\right) - 1} \quad \text{ただし、} \omega = ck \text{ を用いた。}$$

プランク(Planck)の熱輻射則

波数 $k \sim k+dk$ の電磁波のエネルギーが $u_k(k)dk$ である。

実際の測定では、波長 λ を使うことも多いので、波長 $\lambda \sim \lambda+d\lambda$ のエネルギーが $u_\lambda(\lambda)d\lambda$ となるような $u_\lambda(\lambda)$ に換算しておこう。(kから λ への変数変換)

すなわち、 $u_k(k)dk \equiv -u_\lambda(\lambda)d\lambda$

負号はkとλが逆数関係にあることを意味しているだけ。
 $u_\lambda(\lambda)$ を正(+)にするために
入れてある。

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{より、} \quad dk = -\frac{2\pi}{\lambda^2} d\lambda$$

これより、

$$u_\lambda(\lambda) = -u_k(k) \frac{dk}{d\lambda} = -\frac{\hbar c V}{\pi^2} \frac{k^3}{\exp\left(\frac{\hbar c k}{k_B T}\right) - 1} \left(-\frac{2\pi}{\lambda^2}\right)$$

$$= \frac{8\pi \hbar c V}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad \text{ただし、} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

プランク(Planck)の熱輻射則

今度は ω で表す。 $u_k(k)dk = u_\omega(\omega)d\omega$

$$\omega = ck$$

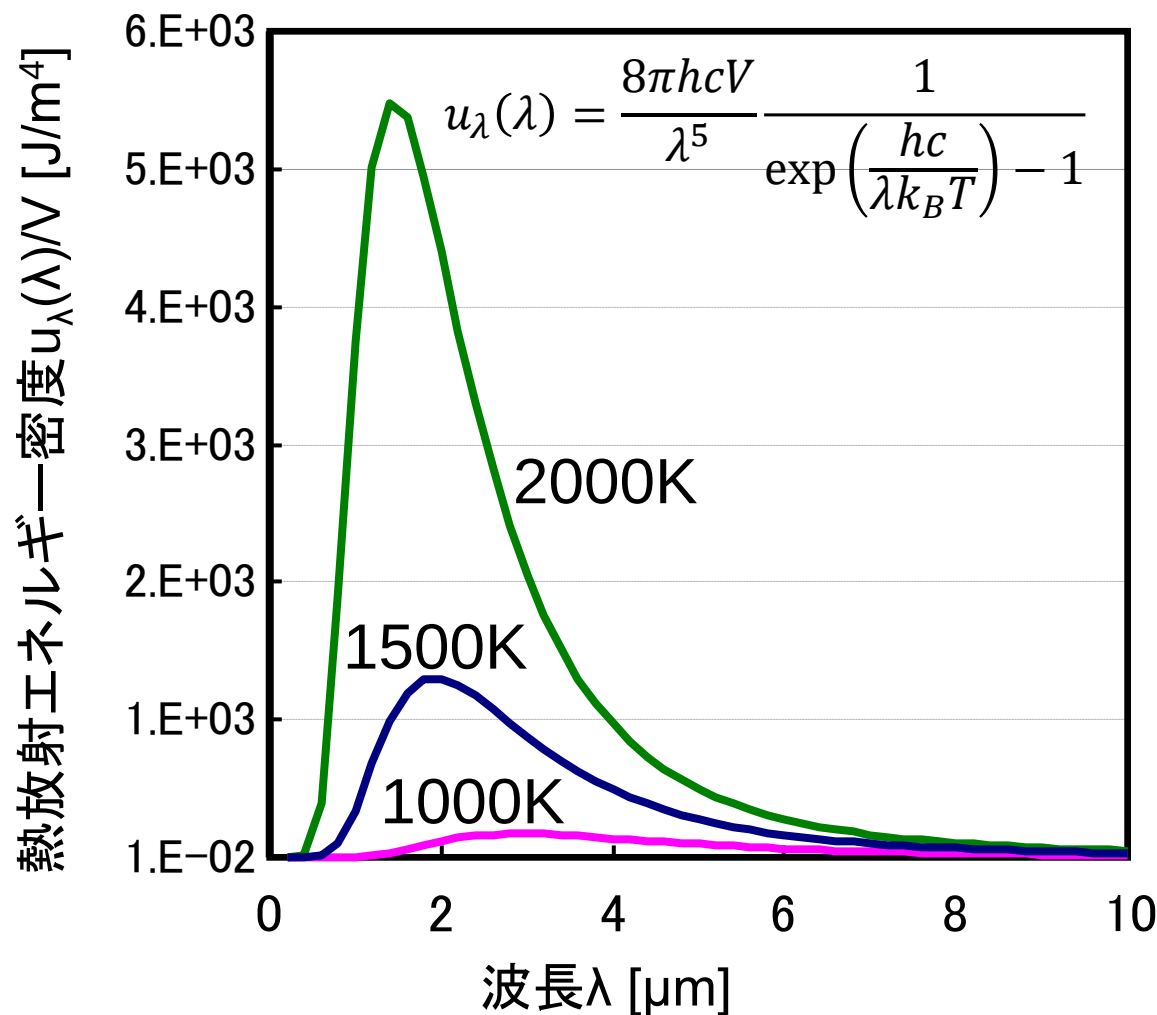
$$\text{より、} dk = \frac{d\omega}{c}$$

これより、

$$\begin{aligned} u_\omega(\omega) &= u_k(k) \frac{dk}{d\omega} = \frac{\hbar c V}{\pi^2} \frac{\left(\frac{\omega}{c}\right)^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \frac{1}{c} \\ &= \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \end{aligned}$$

プランク(Planck)の熱輻射則

プランクの黒体放射スペクトル



太陽: 6000K
白熱電球: 2000K

ピーク波長の温度依存性
⇒ウィーンの変位則

$u_\lambda(\lambda)$ を全 λ で積分すると、体積 V の空洞内の電磁波の全エネルギーが求まり

ステファン・ボルツマンの法則

温度 T の黒体（空洞内と同じエネルギー構造を有する仮想的な物体）の表面の単位面積から単位時間に半空間に放出される全エネルギーを計算すると

$$\sigma T^4$$

σ : ステファン・ボルツマン定数

プランクの熱放射則 まとめ

エネルギー量子： 光子、または、フォトン

電磁波のエネルギー密度 $\Leftrightarrow$ 光子の数密度

プランクの熱放射則 (モード密度, 分配則, 総和)

(単位体積当たりの光の定在波のエネルギー密度を波数 k で表現した式)

$$\frac{u_k(k)}{V} = \frac{\hbar c}{\pi^2} \frac{k^3}{\exp\left(\frac{\hbar c k}{k_B T}\right) - 1}$$

あらゆる物質は、温度 T に応じた電磁波を放射している.

温度 T で決まる単一のピークを持つ放射特性

導出1

$$P(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

なので、比例係数をCと仮定して次のように表す。

$$P(E) = C \cdot \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

n は $0 \sim \infty$ をとり得て、しかもこれらすべての確率の総和は1でなくてはならないから

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(E) = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{n=0}^{\infty} C \cdot \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) = 1$$

$$\Leftrightarrow \quad C = \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}$$

$$\therefore P(E) = \frac{\exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}$$

導出2

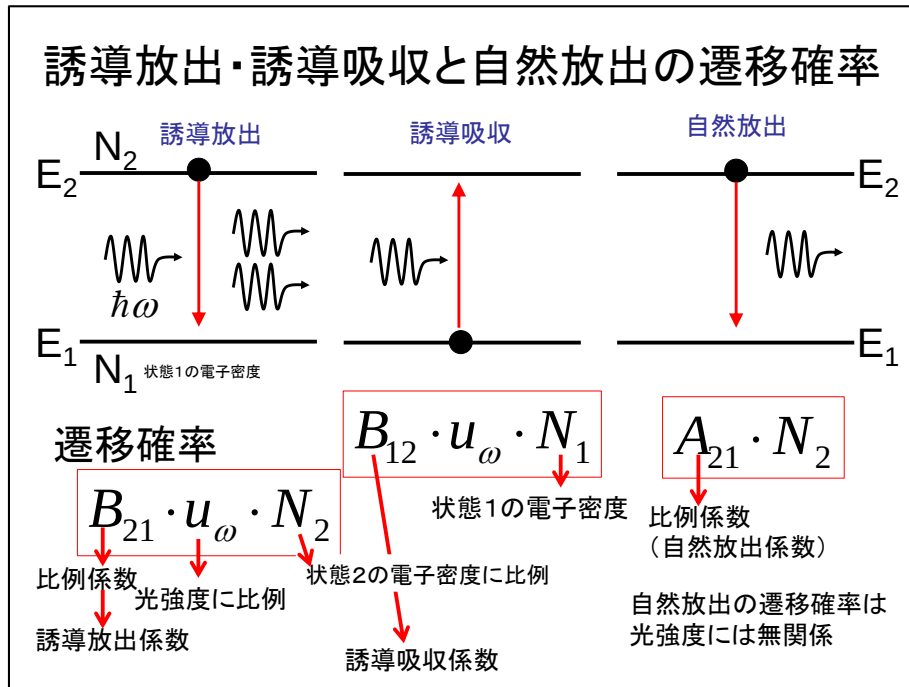
$$\begin{aligned}\langle E_\omega \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} E \cdot P(E) = \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega P(E) \\ &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)} = \hbar\omega \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}\end{aligned}$$

光物性基礎とデバイス応用

電子と光の相互作用(半古典論)

- 光の吸収と放出
- 遷移確率
- フェルミの黄金律
- 双極子モーメント

光の放出と吸収



ここまで学んだこと

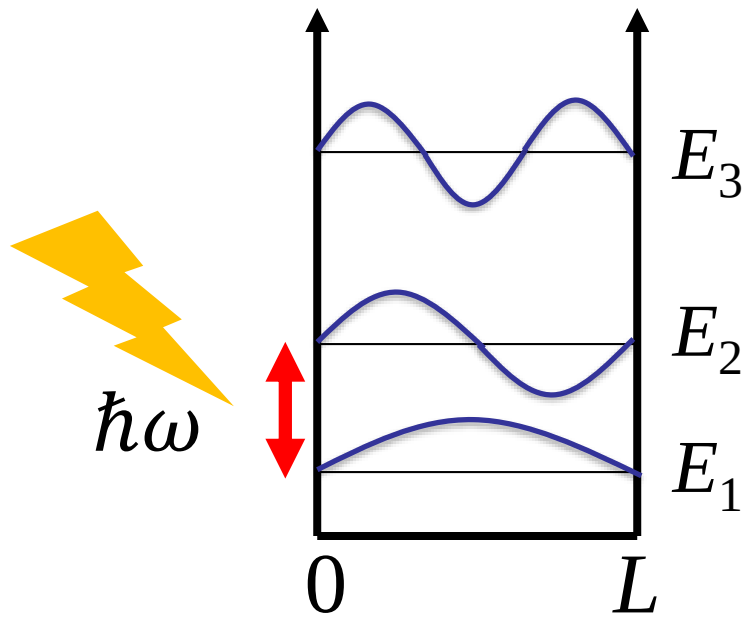
誘導放出と誘導吸収の熱平衡から下記の関係を導出した.

$$\begin{cases} B_{12} = B_{21} \quad (\text{誘導吸収係数} = \text{誘導放出係数}) \\ A_{21} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} B_{21} \quad (\text{アインシュタインの関係式}) \end{cases}$$

(この式を導出するのにプランクの熱放射測を使った)

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、遷移確率の根本の物理を表すB係数 そのもの (単位時間あたりにいくつの電子が遷移するか?) 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。

光と電子の相互作用



量子井戸に光を照射

光の周波数が2準位間のエネルギーに対応するとき、すなわち、

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \text{ の時、}$$

時間に依存するシュレディンガー方程式の解は、光を当てない時の解の和として次のように近似できる。

$$\varphi(x, t) = c_1 \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) e^{-i\omega_1 t} + c_2 \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) e^{-i\omega_2 t}$$

ただし、 $\omega_1 = \frac{E_1}{\hbar}$, $\omega_2 = \frac{E_2}{\hbar}$

ここから、光の周波数 ω は $\omega = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\hbar}$

この解に $t = 0$ を代入してみると,

$$\varphi(x, 0) = c_1 \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) + c_2 \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)$$

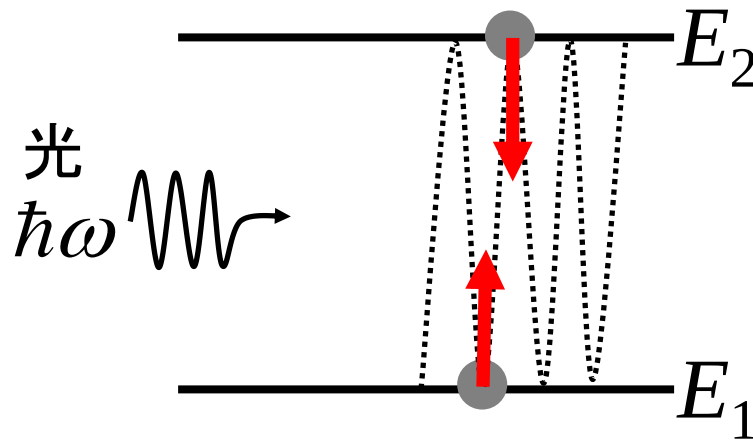
これが初期条件となるような解を求めた、ということになる。

たとえば, $c_1 = c_2 = 1$ とすると, これは, 第1準位の波動関数と第2準位の波動関数の振幅を同じとして和を取っているので, 第1準位と第2準位に均等に電子が存在している状況を初期状態として仮定したことに相当する.

この初期条件であっても, 時間項を考慮すると, $|\varphi(x, t)|^2$ の重心位置が角周波数 ω で振動していることが示された.

光と電子の相互作用のイメージ

電子は E_1 と E_2 の間を角周波数 ω で行ったり来たりしていて、準位1と準位2に、ほぼ均等な割合で存在するような状況。

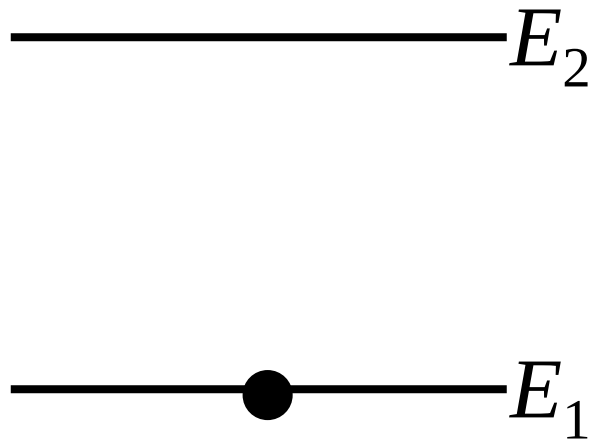


過去から未来永劫 ($-\infty < t < \infty$) に渡り、周期的に光と電子が相互作用し続けるイメージ。

しかし、実際の固体中では、格子振動との衝突などにより光と電子が長い時間相互作用を継続するのは難しい。

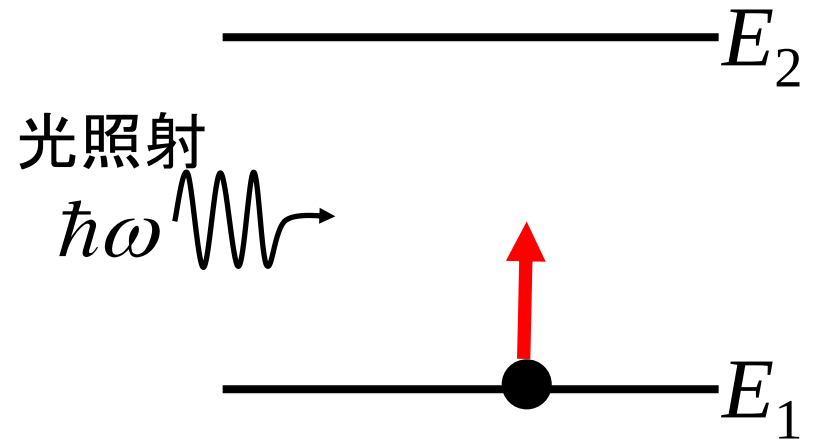
光が照射されていないところに、突然 $t = 0$ で光照射が始まり、準位間の遷移が開始する、という過渡応答の問題を考えたい。

光と電子の相互作用のイメージ



$-\infty < t < 0$: 光照射なし

→ $t=0$ で電子は
第1準位に存在すると仮定
(初期条件)



$t = 0$ で光照射開始

→ $t > 0$ で、電子はどのような
速さで第2準位へ遷移
するか？(過渡応答)

次の波動関数から出発する.

$$\varphi(x, t) = c_1 \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) e^{-i\omega_1 t} + c_2 \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) e^{-i\omega_2 t}$$

ここで係数 c_1, c_2 を定数と考えてしまうと、 $t=0$ の初期状態として $c_1=1$ (規格化を無視), $c_2=0$ を仮定すると、**光を照射していない時の解しか表せない**ことがわかる.

なので、ここであらためて係数 c_1, c_2 を時間の関数と考えることにする.

$$\varphi(x, t) = c_1(t) \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) e^{-i\omega_1 t} + c_2(t) \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right) e^{-i\omega_2 t}$$

ただし、 $t=0$ の初期条件として $\begin{cases} c_1(0) = 1 \\ c_2(0) = 0 \end{cases}$ を与えるものとする.

この $\varphi(x, t)$ が、光を照射した時のシュレディンガー方程式を満たすような $c_1(t), c_2(t)$ を求める問題となる.

光を照射した場合の シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + \underbrace{\{eE_0 x \cos \omega t\}}_{\text{空間的には一様で、時間的に角周波数}\omega\text{で振動する電界による静電ポテンシャル項}} \varphi$$

空間的には一様で、時間的に角周波数 ω で振動する電界による静電ポテンシャル項

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= c_1(t)\varphi_1(x) \cdot e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + c_2(t)\varphi_2(x) \cdot e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} + c_3(t)\varphi_3(x) \cdot e^{-i\frac{E_3}{\hbar}t} + \dots \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{c_n(t)}_{\downarrow} \varphi_n(x) \cdot e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \quad \dots\text{(式6)}\end{aligned}$$

この係数 $c_n(t)$ を求める問題に帰着した。

上の式で、 $n=1\sim\infty$ まで無限項の和を取れば数学的に厳密に正確だが、2準位間の光遷移を考えたいので、第1準位と第2準位に相当する最初の2項のみを採用する近似を行う。すると、

$$\psi(x, t) = \underbrace{c_1(t)\varphi_1(x) \cdot e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}}_{n=1\text{の項}} + \underbrace{c_2(t)\varphi_2(x) \cdot e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}}_{n=2\text{の項}} \quad \dots\text{(式7)}$$

これを、下記の時間に依存するシュレディンガー方程式に代入する。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (V + \underbrace{V'}_{\text{光}}) \psi \quad \dots\dots(\text{式8})$$

ただし、 V は光を照射する以前の無限井戸のポテンシャル $V=0$ ($0 \leq x \leq L$)であり、 V' は光(電磁波)によるポテンシャルを表すものとする。 $(V'$ の表式は後述するように $eE_0 x \cos \omega t$ だが当面 V' のまま考察を進める)

時間に依存する波動関数の表式(式6)を代入すると、

$$\begin{aligned} (\text{左辺}) &= \left(c(t) \text{と} e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} \text{の積に対して積の微分} d/dt \text{を実行する} \right) \\ &= i\hbar \underbrace{\frac{dc_1(t)}{dt} \varphi_1(x) \cdot e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + E_1 c_1(t) \varphi_1(x) \cdot e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}}_{n=1 \text{の項}} + i\hbar \underbrace{\frac{dc_2(t)}{dt} \varphi_2(x) \cdot e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} + E_2 c_2(t) \varphi_2(x) \cdot e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}}_{n=2 \text{の項}} \\ &\quad \dots\dots(\text{式9}) \end{aligned}$$

ひとまずここまで。次は右辺。

(右辺) = (代入して t に依存する項はただの定数としてくりだす)

$$\begin{aligned}
 &= c_1(t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + V\varphi_1 + V'\varphi_1 \right) e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + c_2(t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial x^2} + V\varphi_2 + V'\varphi_2 \right) e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} \\
 &= c_1(t) (E_1\varphi_1 + V'\varphi_1) e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + c_2(t) (E_2\varphi_2 + V'\varphi_2) e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} \quad \dots\dots(\text{式10})
 \end{aligned}$$

ただし、 φ_1, φ_2 は光が無い時の解であったことから

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + V\varphi_1 = E_1\varphi_1 \quad \text{などを用いた。} \quad \text{重要}$$

以上の結果から、

(右辺) = (左辺) とすると、 $c_1(t)E_1\varphi_1(x) \cdot e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}$ などの項が両辺で消えるので、

$$\begin{aligned}
 i\hbar \left\{ \frac{dc_1(t)}{dt} \varphi_1(x) \cdot e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + \frac{dc_2(t)}{dt} \varphi_2(x) \cdot e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} \right\} &= c_1(t)V'\varphi_1 e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + c_2(t)V'\varphi_2 e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} \\
 &\dots\dots(\text{式11})
 \end{aligned}$$

両辺に左から $\varphi_2^* e^{i\frac{E_2}{\hbar}t}$ を乗じて全空間で積分 $\int_{-\infty}^{\infty} dx$ すると、

重要

着目する係数を抽出するときに使う

$$i\hbar \frac{dc_2(t)}{dt} = c_1(t) e^{i\frac{E_2-E_1}{\hbar}t} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^* V' \varphi_1 dx + c_2(t) \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^* V' \varphi_2 dx \quad \dots\dots(\text{式12})$$

ただし、直交性 $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^* \varphi_n dx = 0, n \neq m$ と、規格化 $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^* \varphi_n dx = 1, n = m$

の性質を利用した。重要

同様に、両辺に左から $\varphi_1^* e^{i\frac{E_1}{\hbar}t}$ を乗じて全空間で積分 $\int_{-\infty}^{\infty} dx$ すると、

$$i\hbar \frac{dc_1(t)}{dt} = c_1(t) \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1^* V' \varphi_1 dx + c_2(t) e^{i\frac{E_1-E_2}{\hbar}t} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_1^* V' \varphi_2 dx \quad \dots\dots(\text{式13})$$

以上をまとめて

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dc_2(t)}{dt} = c_1(t)V'_{21}e^{i\frac{E_2-E_1}{\hbar}t} + c_2(t)V'_{22} \\ i\hbar \frac{dc_1(t)}{dt} = c_1(t)V'_{11} + c_2(t)V'_{12}e^{i\frac{E_1-E_2}{\hbar}t} \end{cases} \dots\dots(\text{式14})$$

ただし、 $V'_{21} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^* V' \varphi_1 dx$ \dots\dots(\text{式15})

などと表記した。

これによって、 $c_1(t)$, $c_2(t)$ に関する連立微分方程式が得られた。

$c_1(t)$, $c_2(t)$ を決めるにあたってのもう一つの制約条件は、最初に仮定した
波動関数 $\psi(x, t) = c_1(t)\varphi_1(x) \cdot e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + c_2(t)\varphi_2(x) \cdot e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}$ \dots\dots(\text{式7})(再)

が規格化条件を満たすように決める必要がある。すなわち、各時刻 t において

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad \dots\dots(\text{式16})$$

先の連立微分方程式は一般に厳密には解けない。

まず初期条件として $c_1(0)$, $c_2(0)$ を定数として与え、これを右辺に代入して以下を解く。

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dc_2(t)}{dt} = c_1(0)V'_{21}e^{i\frac{E_2-E_1}{\hbar}t} + c_2(0)V'_{22} \\ i\hbar \frac{dc_1(t)}{dt} = c_1(0)V'_{11} + c_2(0)V'_{12}e^{i\frac{E_1-E_2}{\hbar}t} \end{cases} \dots\dots(\text{式17})$$

上式を両辺 t で積分することにより得られる $c_1(t)$, $c_2(t)$ の表式を1次解と呼ぶことにする。(1次の摂動ということもある)

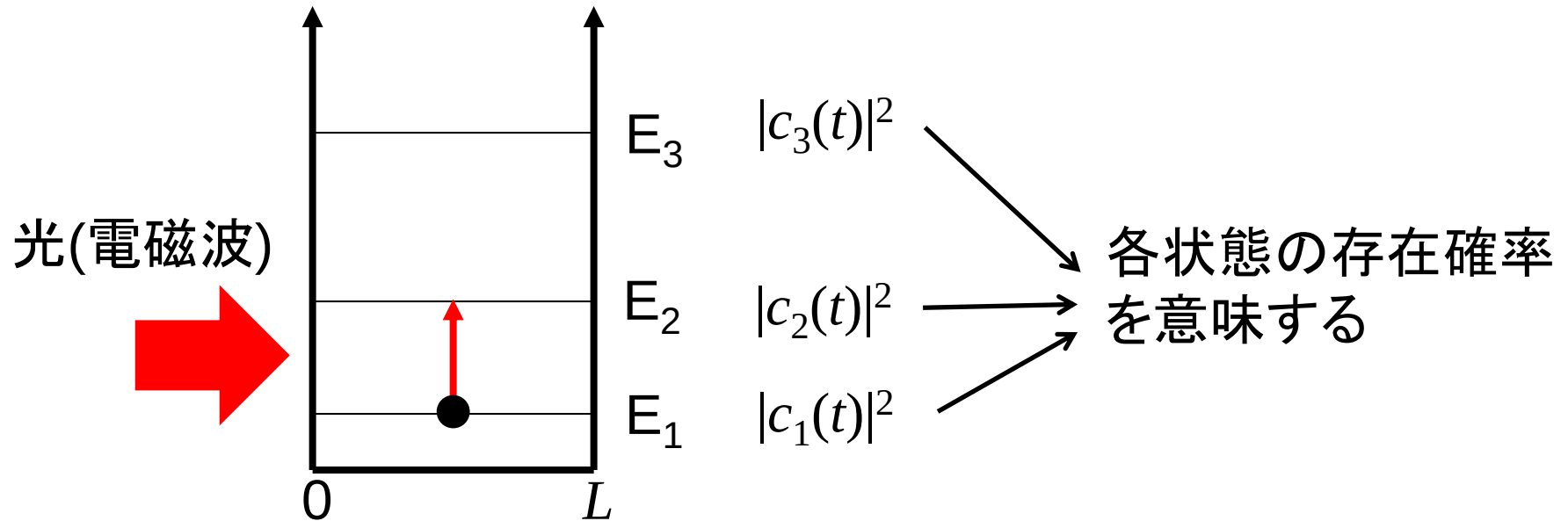
次に1次解を右辺に代入して両辺積分することにより左辺に $c_1(t)$, $c_2(t)$ の2次解を得る。

このように逐次的に操作を進めることで、高次の解が得られる。

ここでは1次解を求めてみよう。

まず0次解として初期条件を与える。どのような初期条件を与えればよいだろうか？

係数の大きさの2乗 $|c_n(t)|^2$ の意味



初期状態 $t = 0$ で、
準位1に電子が1つ存在し、準位2に電子が存在しない状況



$$c_1(0)=1 \quad \text{かつ} \quad c_2(0)=0 \quad (\text{0次解})$$

1次解を求める

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dc_2(t)}{dt} = c_1(0)V'_{21}e^{i\frac{E_2-E_1}{\hbar}t} + c_2(0)V'_{22} \\ i\hbar \frac{dc_1(t)}{dt} = c_1(0)V'_{11} + c_2(0)V'_{12}e^{i\frac{E_1-E_2}{\hbar}t} \end{cases} \dots\dots(\text{式18})$$

右辺に0次解を代入して、最初0だった準位2の係数 c_2 の挙動を調べてみよう。式18の最初の微分方程式より $c_1(0)=1, c_2(0)=0$ を代入すると

$$\frac{dc_2(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} V'_{21} e^{i\frac{E_2-E_1}{\hbar}t} \dots\dots(\text{式19})$$

次に、光(電磁波)のつくるポテンシャル V の具体的な表式を与えて、 V'_{21} の表式を求めよう。

光(電磁波)のつくるポテンシャル

外部光(角周波数 ω)による電界を次のように仮定する。

$$(\text{電界}) = E_0 \cos \omega t \quad \cdots \cdots (\text{式20})$$

ここでたとえば $E_0 \exp(-i\omega t)$ を採用すると結果が変わってくるので注意！後述。

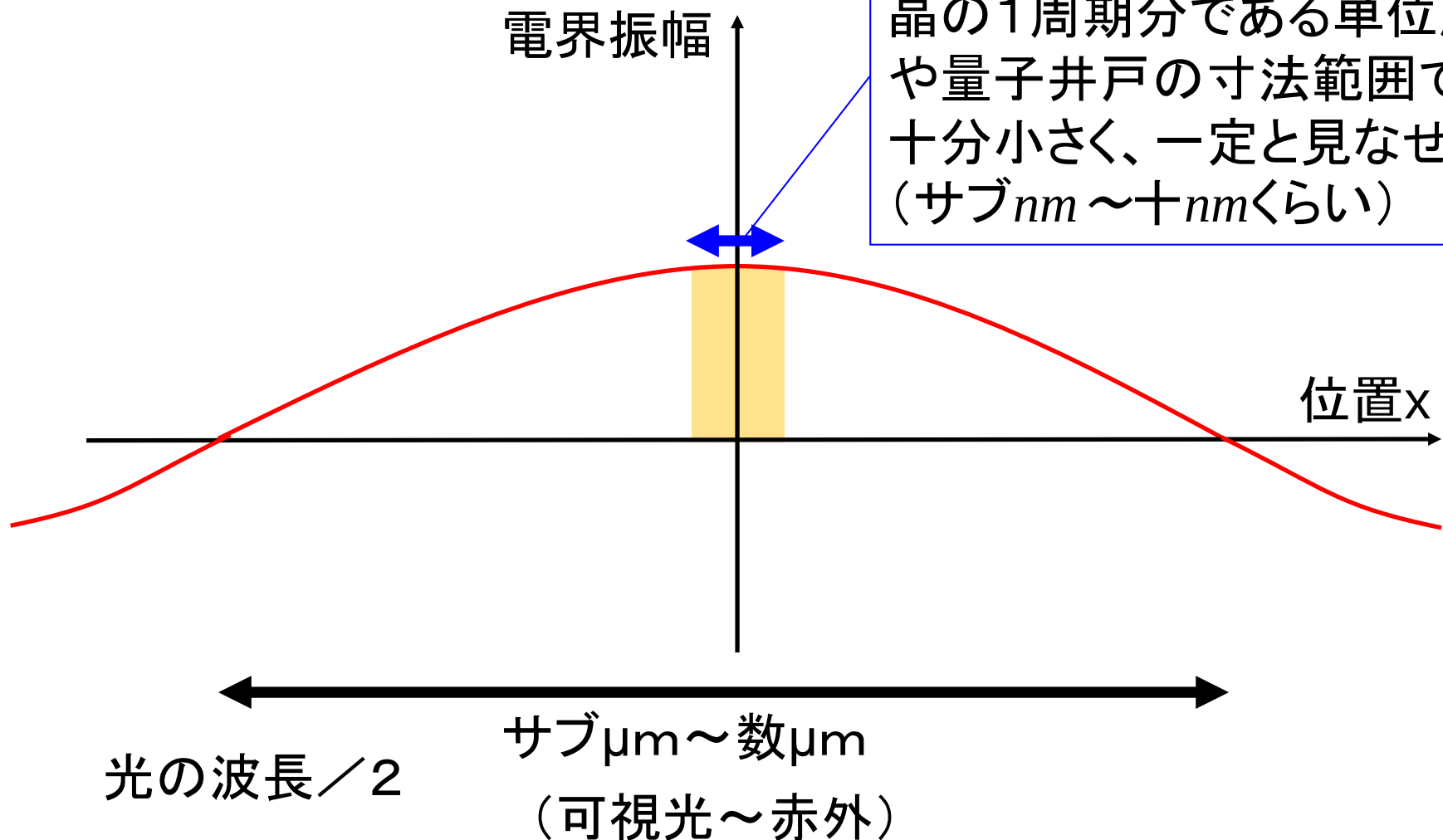
一般には電磁波は空間的にも変化している波であるが、半導体デバイスでよく扱う可視光あるいはUV程度より波長の長い光であれば、原子～量子井戸程度の大きさ(< 数十nm)から見ると十分波長が長く、**空間的に一定電界と見なす近似**が使える。

$(\text{電界}) = -\frac{\partial}{\partial x}(\text{電位})$ だから、光の作るポテンシャル V は電界の式を
(t ではなく) **x で積分**して電子の電荷を乗ずれば得られる。

$$V' = (-e)(-E_0 x \cos \omega t) = \underline{e E_0 x \cos \omega t} \quad \cdots \cdots (\text{式21})$$

光の電界の空間分布イメージ

電界の空間的な変化は、結晶の1周期分である単位胞や量子井戸の寸法範囲では十分小さく、一定と見なせる。
(サブ nm ~ 十 nm くらい)



計算の便宜上、 $\cos \omega t = \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}$ と書き直して代入すると、

$$V'(x) = eE_0 \cdot x \cdot \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \quad \cdots \cdots (\text{式22})$$

$$\frac{dc_2(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} V'_{21} e^{i\frac{E_2-E_1}{\hbar}t}$$

これを用いて、式19の微分方程式の右辺を計算する。
 V'_{21} については定義式15を用いる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} V'_{21} e^{i\frac{E_2-E_1}{\hbar}t} &= \frac{1}{i\hbar} eE_0 \cdot \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \cdot e^{i\frac{(E_2-E_1)}{\hbar}t} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^* \cdot x \cdot \varphi_1 dx \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left(e^{i\frac{E_2-E_1+\hbar\omega}{\hbar}t} + e^{i\frac{E_2-E_1-\hbar\omega}{\hbar}t} \right) \cdot X_{21} \end{aligned}$$

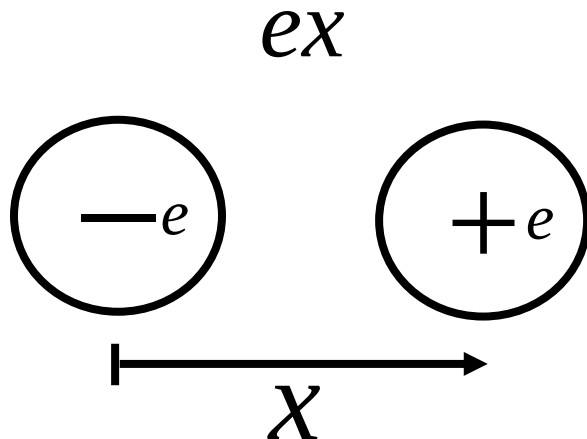
$\cdots \cdots (\text{式23})$

ただし、 $X_{21} \equiv \frac{eE_0}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^* \cdot x \cdot \varphi_1 dx$ と定義した。 $\cdots \cdots (\text{式24})$

電気双極子モーメント

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^* \cdot ex \cdot \varphi_1 dx \equiv R_{21}$$

この部分を電気双極子モーメントと呼ぶ。



これは、+e, -eの2つの電荷間の距離の平均値に電荷eを乗じたようなもので、分極を表現する重要な量。

同一の波動関数間や、偶関数同士、奇関数同士の電気双極子モーメントは0になる。

よってあらためて、式19を書き下すと次のようになる。

$$\frac{dc_2(t)}{dt} = \frac{X_{21}}{i\hbar} \left(e^{i\frac{E_2-E_1+\hbar\omega}{\hbar}t} + e^{i\frac{E_2-E_1-\hbar\omega}{\hbar}t} \right) = \frac{X_{21}}{i\hbar} \left(e^{i(\omega_{21}+\omega)t} + e^{i(\omega_{21}-\omega)t} \right) \quad \dots\dots(\text{式25})$$

ただし、 $\omega_{21} \equiv \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$ と定義した。

両辺を時間 $0 \sim t$ で定積分 $\int_0^t dt$ することにより微分方程式を解く。

$$\int_0^t \frac{dc_2(t)}{dt} dt = \int_0^t \frac{X_{21}}{i\hbar} \left(e^{i(\omega_{21}+\omega)t} + e^{i(\omega_{21}-\omega)t} \right) dt \quad \dots\dots(\text{式26})$$

今、光の角周波数 ω が、準位1と準位2のエネルギー差に相当する ω_{21} と完全に等しい場合を考える。すなわち、

$$\omega = \omega_{21}$$

これを上の式26に適用すると、

$$\int_0^t \frac{dc_2(t)}{dt} dt = \int_0^t \frac{X_{21}}{i\hbar} (e^{i2\omega_{21}t} + 1) dt = \frac{X_{21}}{i\hbar} \left[\frac{e^{i2\omega_{21}t}}{2i\omega_{21}} + t \right]_0^t$$

$$\therefore c_2(t) - c_2(0) = X_{21} \left(\frac{1 - e^{i2\omega_{21}t}}{2\hbar\omega_{21}} + \frac{t}{i\hbar} \right)$$

$$\Leftrightarrow c_2(t) = X_{21} \left(\frac{1 - e^{i2\omega_{21}t}}{2\hbar\omega_{21}} + \frac{t}{i\hbar} \right) \quad \dots\dots(\text{式27})$$

ここで、 $c_2(0)=0$ を用いた。また、 $t<0$ では光は当たっていないものとして、積分範囲を $0\sim t$ を選んだ。また、 $t\leq 0$ で $V'_{21}=0$ と考えている。

この表式を用いて、 $|c_2(t)|^2$ を計算する。

$$\begin{aligned}
|c_2(t)|^2 &= c_2^* c_2 \\
&= |X_{21}|^2 \left(\frac{1 - e^{-i2\omega_{21}t}}{2\hbar\omega_{21}} - \frac{t}{i\hbar} \right) \left(\frac{1 - e^{i2\omega_{21}t}}{2\hbar\omega_{21}} + \frac{t}{i\hbar} \right) \\
&= |X_{21}|^2 \left\{ \frac{|1 - e^{-i2\omega_{21}t}|^2}{4\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{(1 - e^{-i2\omega_{21}t})t - t(1 - e^{i2\omega_{21}t})}{2i\hbar^2\omega_{21}} \right\} \\
&= |X_{21}|^2 \left\{ \frac{4\sin^2 \omega_{21} t}{4\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{2it \sin 2\omega_{21}t}{2i\hbar^2\omega_{21}} \right\} \\
&= |X_{21}|^2 \left\{ \frac{\sin^2 \omega_{21} t}{\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{t \sin 2\omega_{21}t}{\hbar^2\omega_{21}} \right\} \\
&= \frac{|X_{21}|^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{\sin^2 \omega_{21} t}{\omega_{21}^2} + t^2 + \frac{t \sin 2\omega_{21}t}{\omega_{21}} \right\} \\
&= \frac{|X_{21}|^2}{\hbar^2\omega_{21}^2} \{ \sin^2 \omega_{21} t + \underbrace{(\omega_{21}t)^2}_{\text{red arrow}} + (\omega_{21}t) \sin 2\omega_{21}t \} \quad \dots\dots(\text{式28})
\end{aligned}$$

一見複雑な式に見えるが、 t が大きくなるにつれて、結局この項が支配的になることがわかる

式28導出補足

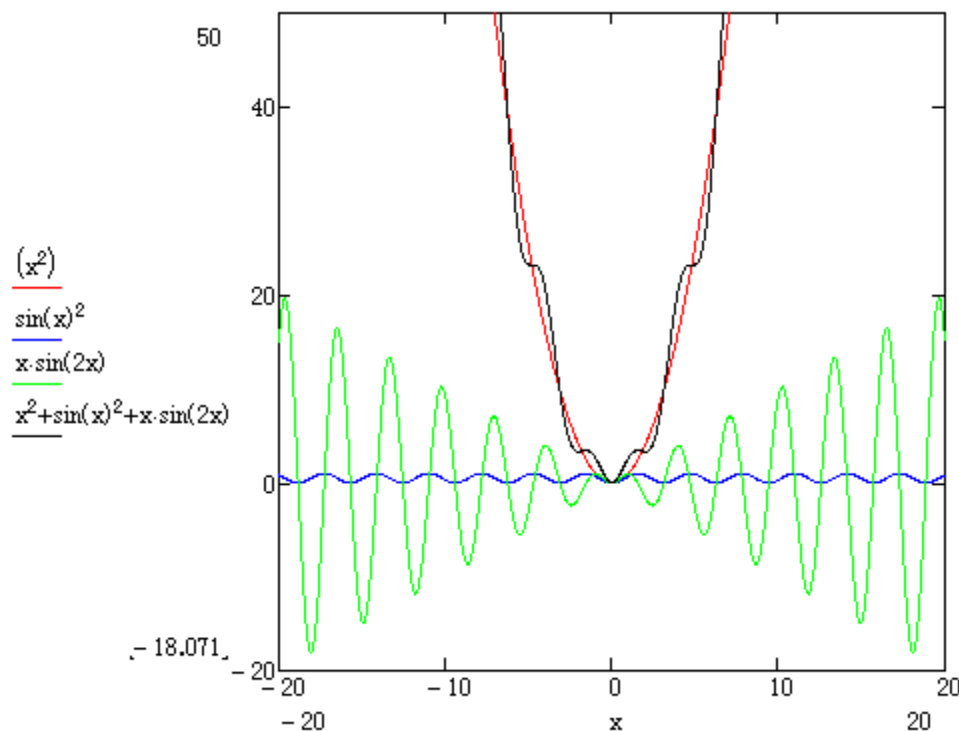
$$\begin{aligned}
 & |X_{21}|^2 \left\{ \frac{|1 - e^{-i2\omega_{21}t}|^2}{4\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{(1 - e^{-i2\omega_{21}t})t - t(1 - e^{i2\omega_{21}t})}{2i\hbar^2\omega_{21}} \right\} \\
 &= |X_{21}|^2 \left\{ \frac{(1 - e^{-i2\omega_{21}t})(1 - e^{i2\omega_{21}t})}{4\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{t(e^{i2\omega_{21}t} - e^{-i2\omega_{21}t})}{2i\hbar^2\omega_{21}} \right\} \\
 &= |X_{21}|^2 \left\{ \frac{(1 - e^{-i2\omega_{21}t})(1 - e^{i2\omega_{21}t})}{4\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{2it \sin 2\omega_{21}t}{2i\hbar^2\omega_{21}} \right\} \\
 &= |X_{21}|^2 \left\{ \frac{2 - (e^{i2\omega_{21}t} + e^{-i2\omega_{21}t})}{4\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{2it \sin 2\omega_{21}t}{2i\hbar^2\omega_{21}} \right\} \\
 &= |X_{21}|^2 \left\{ \frac{2 - 2\cos 2\omega_{21}t}{4\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{2it \sin 2\omega_{21}t}{2i\hbar^2\omega_{21}} \right\} \\
 &= |X_{21}|^2 \left\{ \frac{2 - 2(1 - 2\sin^2 \omega_{21}t)}{4\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{2it \sin 2\omega_{21}t}{2i\hbar^2\omega_{21}} \right\} \\
 &= |X_{21}|^2 \left\{ \frac{4\sin^2 \omega_{21}t}{4\hbar^2\omega_{21}^2} + \frac{t^2}{\hbar^2} + \frac{2it \sin 2\omega_{21}t}{2i\hbar^2\omega_{21}} \right\} \cdots P18.4行目
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sin \omega t &= \frac{\{\exp(i\omega t) - \exp(-i\omega t)\}}{2i} \\
 \cos \omega t &= \frac{\{\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)\}}{2}
 \end{aligned}$$

最後の式で、 $\omega_{21}t \equiv \theta$ としてその大きさを考えると、 $\sin$ の項は大きさが高々1であるので、一番強いのは θ^2 の項とわかる。
念のため、

$$\underline{\sin^2 \theta + \theta^2 + \theta \sin 2\theta}$$

のグラフを θ に対して描画してみると



ほぼ θ^2 に漸近していくことが確認できる。(黒線)

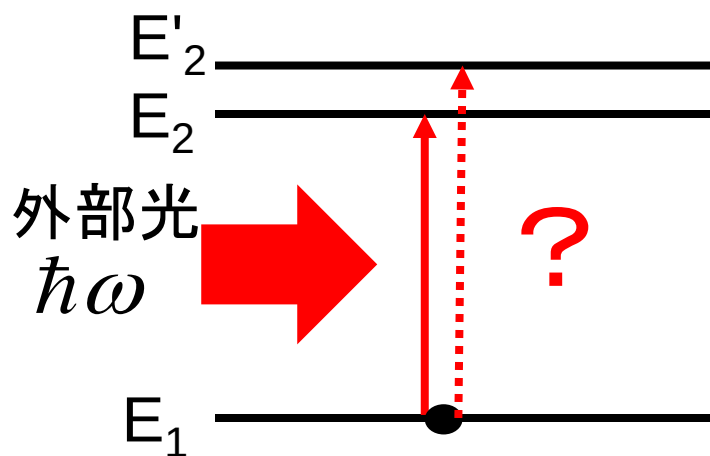
以上より、式28は t^2 の項だけで表され、

$$\begin{aligned} |c_2(t)|^2 &= \frac{|X_{21}|^2}{\hbar^2 \omega_{21}^2} \{ \sin^2 \omega_{21} t + (\omega_{21} t)^2 + (\omega_{21} t) \sin 2 \omega_{21} t \} \\ &\approx \frac{|X_{21}|^2}{\hbar^2} t^2 \quad \dots\dots(\text{式30}) \end{aligned}$$

以上より、準位2の存在確率 $|c_2(t)|^2$ は時間 t の2乗に比例して立ち上がることがわかる。(確率が1に近づくくらい大きくなると、1次解である近似が妥当ではなくなり、真の解から乖離する)

ここまでの話は、 $\omega_{21}-\omega=0$ 、すなわち、光子のエネルギーと準位間隔がぴったり一致している場合の遷移の様子を調べた。

厳密に2準位しか存在しない場合はこれでよいが、固体の場合は、実際にはたくさんの準位が存在する。量子細線や量子薄膜の場合ですら、準位2は複数の準位が連続的に存在する。今、準位2とエネルギーが少しずれた準位2'(エネルギー E_2')が存在する場合を考える。外部光のエネルギーと少し異なるエネルギー準位にも遷移は起こるのだろうか？



$$\frac{E_2 - E_1}{\hbar} \equiv \omega_{21}$$

$$\omega = \omega_{21}$$

光子のエネルギーは $E_2 - E_1$ と一致している。もう1つの準位 $E_2' - E_1$ とは少しずれている、という状況を考える。

この問題を考えるには、式25-26まで戻って、 $\omega_{21}-\omega \neq 0$ として計算しなおせばよい。

$$\frac{dc_2(t)}{dt} = \frac{X_{21}}{i\hbar} \left(e^{i\frac{E_2-E_1+\hbar\omega}{\hbar}} + e^{i\frac{E_2-E_1-\hbar\omega}{\hbar}} \right) = \frac{X_{21}}{i\hbar} \left(e^{i(\omega_{21}+\omega)t} + e^{i(\omega_{21}-\omega)t} \right) \dots\dots(\text{式25})(\text{再})$$

両辺を時間0～ t で定積分 $\int_0^t dt$ することにより微分方程式を解く。

$$\int_0^t \frac{dc_2(t)}{dt} dt = \int_0^t \frac{X_{21}}{i\hbar} \left(e^{i(\omega_{21}+\omega)t} + e^{i(\omega_{21}-\omega)t} \right) dt \dots\dots(\text{式26})(\text{再})$$

前回は $\omega=\omega_{21}$ として積分を実行したが、今回は、 $\omega \neq \omega_{21}$ の場合も考慮できるよう、 $\omega \neq \omega_{21}$ の条件下で積分を実行する。

$$\Leftrightarrow \quad \underline{c_2(t) - c_2(0)} = \frac{X_{21}}{i\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{21}+\omega)t}}{i(\omega_{21} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{21}-\omega)t}}{i(\omega_{21} - \omega)} \right]_0^t$$

$$\Leftrightarrow \quad \boxed{c_2(t) = \frac{X_{21}}{\hbar} \left(\frac{1 - e^{i(\omega_{21}+\omega)t}}{\omega_{21} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{21}-\omega)t}}{\omega_{21} - \omega} \right)} \dots\dots(\text{式31})$$

この式の ω_{21} は、 $\omega_{2'1}$ の意味である。すなわち、 ω_{21} と少しエネルギーのずれた準位2'への遷移を想定している。

また、存在確率 $|c_2(t)|^2$ も、準位2'の存在確率のことである。
($|c_{2'}(t)|^2$ と書くべきか？)

それでは具体的に $|c_2(t)|^2$ を計算してみよう。

ω_{21} と ω の値が近いとき、すなわち、 $\omega_{21} \rightarrow \omega$ では、式31の2項のうち、分母に $(\omega_{21} - \omega)$ を含む第2項のみが支配的となる。
従って、第2項のみで大きさを計算すると、

$$|c_2(t)|^2 = c_2^* c_2 = \frac{|X_{21}|^2}{4\hbar^2} \frac{|1 - e^{i(\omega_{21} - \omega)t}|^2}{(\omega_{21} - \omega)^2} \quad \dots\dots(\text{式32})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{|X_{21}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t}{(\omega_{21} - \omega)^2} \\ &= \frac{|X_{21}|^2 t^2}{4\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t}{\left(\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t\right)^2} \quad \dots\dots(\text{式33}) \end{aligned}$$

ただし、右の補助計算を用いた。

得られた式33から、 $\omega_{21} \rightarrow \omega$ では、

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} \rightarrow 1 \quad \text{より、}$$

$$|c_2(t)|^2 \rightarrow \frac{|X_{21}|^2 t^2}{\hbar^2}$$

$$\begin{aligned} |1 - e^{i(\omega_{21} - \omega)t}|^2 &= (1 - e^{-i(\omega_{21} - \omega)t})(1 - e^{i(\omega_{21} - \omega)t}) \\ &= 1 - e^{-i(\omega_{21} - \omega)t} - e^{i(\omega_{21} - \omega)t} + 1 \\ &= 2 - 2 \cos(\omega_{21} - \omega)t \\ &= 2\{1 - \cos(\omega_{21} - \omega)t\} \\ &= 2 \cdot 2 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t \\ &= 4 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta &= \cos(\alpha + \beta) \\ \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha &= \cos 2\alpha \\ 1 - 2 \sin^2 \alpha &= \cos 2\alpha \\ 1 - \cos 2\alpha &= 2 \sin^2 \alpha \\ 1 - \cos \alpha &= 2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \end{aligned}$$

が得られ、式30で求めた式と一致していることが確認できる。

だが今回注目したいのは上記の極限值ではなく、準位2とエネルギーが近いが、わずかに異なる準位2'への遷移は起こるのか？という点にある。

そのため、式32をグラフに描画して考えてみよう。

式32を見やすいように次のように変形

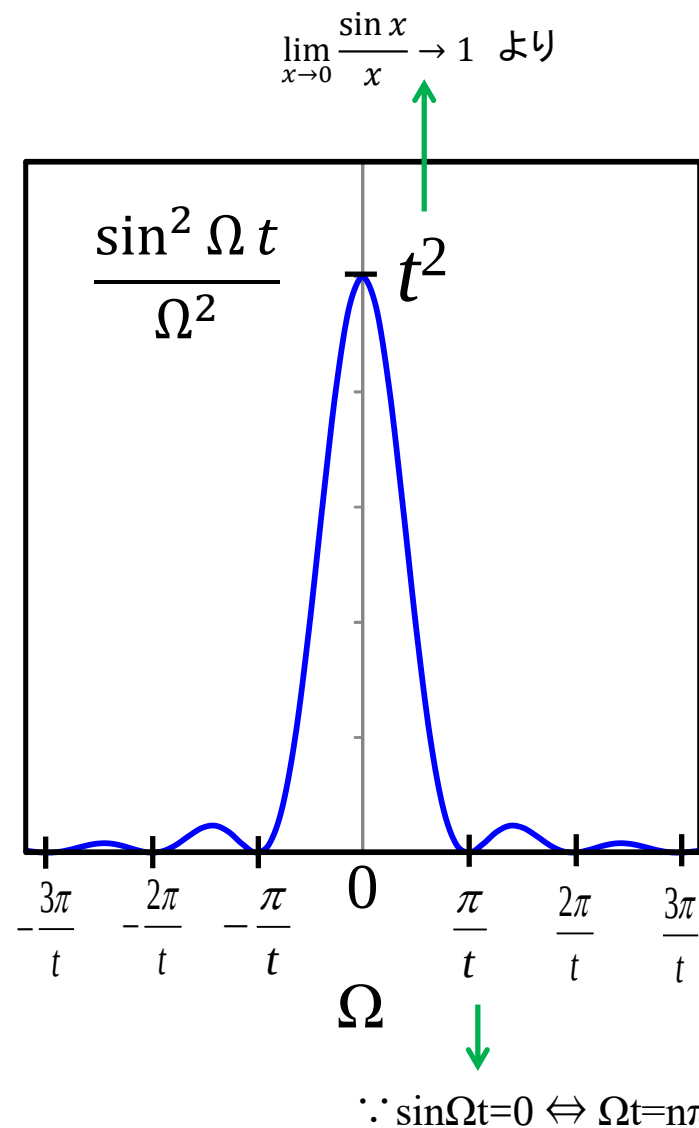
$$|c_2(t)|^2 = \frac{|X_{21}|^2 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)t}{\hbar^2 \left(\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)\right)^2} \dots\dots(\text{式34})$$

$\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega) \equiv \Omega$ を定義すると、

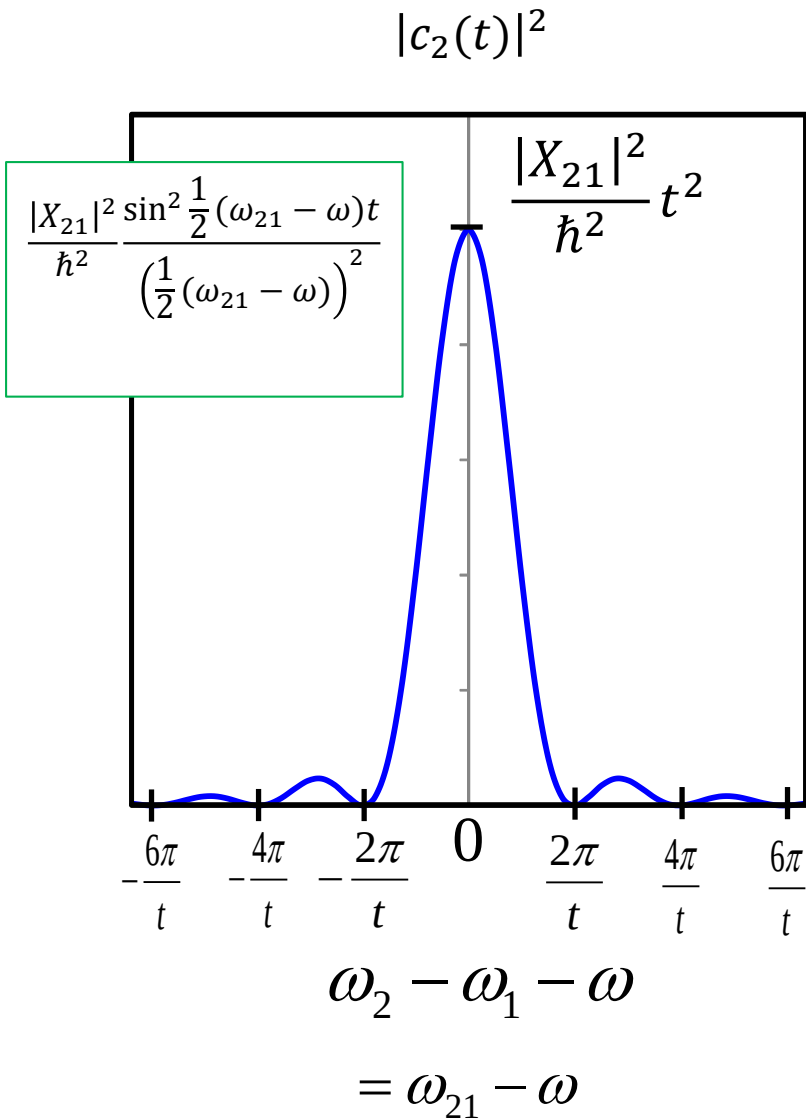
$$|c_2(t)|^2 = \frac{|X_{21}|^2 \sin^2 \Omega t}{\hbar^2 \Omega^2} \dots\dots(\text{式35})$$

グラフの形は $\frac{\sin^2 \Omega t}{\Omega^2}$ で決まる。

この部分だけ右に描画する。



あらためて $|c_2(t)|^2$ を $\omega_{21}-\omega=\omega_2-\omega_1-\omega$ を横軸にプロットし直す。



この図からわかるように、準位差と光のエネルギーが等しいとき、すなわち、 $\omega_{21}-\omega=\omega_2-\omega_1-\omega=0$ の時に、準位2の電子の存在確率(≡**遷移確率**)は最大となるが、ここから少しずれた ω_2 にも(真ん中の大きなピークの範囲内なら)、大きさは小さくなるが、遷移は起きることがわかる。

固体内で生じる光の吸収や放出などの遷移現象を観察する場合、左図のピークの値のみを観測することはできず、むしろ、ピーク内に入ってくる複数の準位への遷移確率の**総和が観察される**ことになる。

つまり、実際に観察されるのは、遷移先の状態に関する総和⇒ピークの積分値に比例する量、ということになる。

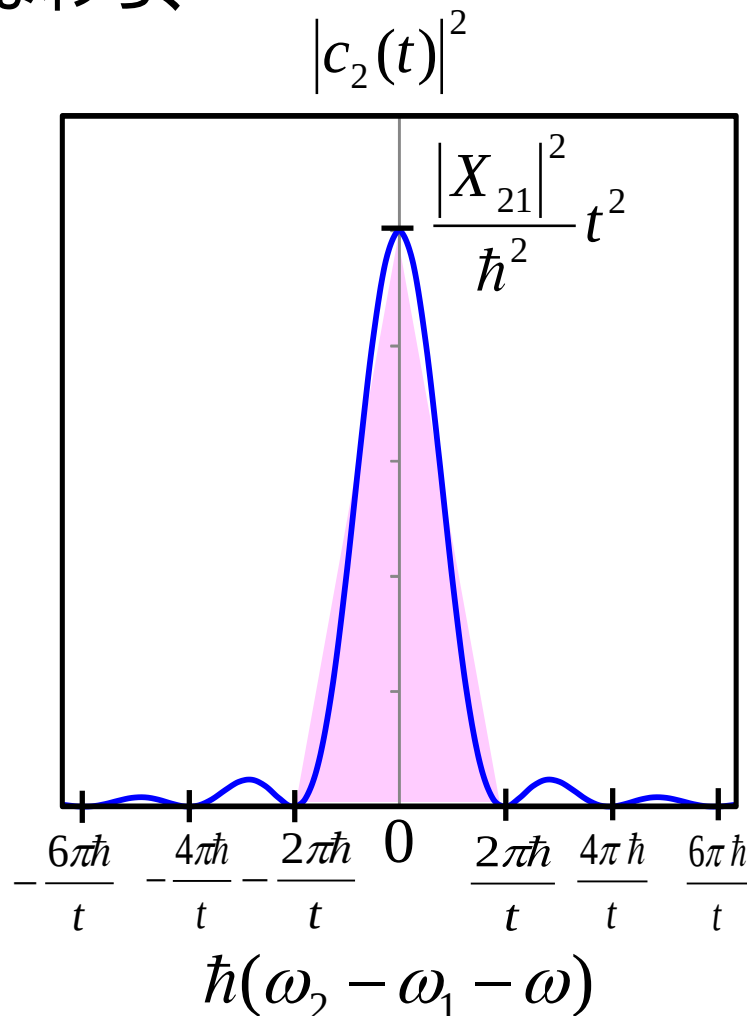
遷移先の全状態に関して $|c_2(t)|^2$ の総和を取る際に、既に状態密度 $g(E)$ をエネルギー E の関数として求めてあるので、エネルギーで積分して状態の総和を取れるようにしたい。そこで、 $|c_2(t)|^2$ のグラフを今度は横軸エネルギー、すなわち、

$$\hbar(\omega_2 - \omega_1 - \omega)$$

で描き直すと右図のようになる。

$|c_2(t)|^2$ のエネルギーに関する総和(=積分)は、 $t \rightarrow \infty$ では、中心のピークを三角形で近似するとその面積で表せる。

$$\frac{|X_{21}|^2}{\hbar^2} t^2 \times \frac{2\pi\hbar}{t} = \frac{2\pi|X_{21}|^2}{\hbar} t$$



以上より、遷移確率を W_{21} と定義すると、

$$W_{21} = \int_{-\infty}^{\infty} |c_2(t)|^2 g(E) dE$$

$$\approx \frac{2\pi |X_{21}|^2}{\hbar} t \times g(E_2)$$

(ただし $g(E_2)$ は遷移先の状態2の状態密度。 $|c_2(t)|^2$ の幅が狭いので、その範囲で $g(E)$ や $|X_{21}|^2$ は一定値と見なして積分の外に出した。)

ただし、 $E_2 = E_1 + \hbar\omega (\Leftrightarrow E_2 - E_1 - \hbar\omega = 0)$

単位時間当たりの遷移確率を w_{21} と定義すると、

$$w_{21} = \frac{dW_{21}}{dt}$$

$$= \frac{2\pi |X_{21}|^2}{\hbar} g(E_2)$$

数学的には、式34ないし35の $|c_2(t)|^2$ の表式は、 $t \rightarrow \infty$ でデルタ関数になることが示せる。その証明は省略するが結論は以下ようになる。

$$w_{21} = \frac{2\pi |X_{21}|^2}{\hbar} g(E) \delta(E - E_1 - \hbar\omega)$$

これをフェルミの黄金則という。

ただし、上の式の E は遷移先の終状態を意味していて、 $E = E_1 + \hbar\omega = E_2$ でのみ値を持つ。

フェルミの黄金則

単位時間当たりの遷移確率

$$w_{21} = \frac{2\pi |X_{21}|^2}{\hbar} g(E) \delta(E - E_1 - \hbar\omega)$$

ただし
$$X_{21} \equiv \frac{eE_0}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_2^* \cdot x \cdot \varphi_1 dx$$

フェルミの黄金側は、光と電子の相互作用に限らず、格子振動と電子の相互作用(衝突あるいは散乱などとも表現される)の場合も一般的に電子の遷移確率を計算するときに使える(一次の摂動近似の範囲内で)。

ここでは光と電子の相互作用に対して上の式を使う。当初の目的は、B係数の表式を求めることであつた。かなり目標に近づいているが、上の式はB係数以外に光強度も含んでしまっているのでどこがB係数かわからない。

そこでこの式をB係数と光強度Iに分離することでB係数の表式を明らかにしよう。

$|X_{21}|^2$ の項から光強度 I を分離しておこう。 X_{21} の定義式を代入すると

$$\begin{aligned} w_{21} &= \frac{2\pi}{\hbar} |X_{21}|^2 \cdot g(E_2) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{|E_0|^2}{4} |R_{21}|^2 \right) \cdot g(E_2) = \frac{\pi \varepsilon |E_0|^2}{\hbar \varepsilon 2} e^2 |z_{21}|^2 \cdot g(E_2) \end{aligned}$$

ただし、 $z_{21} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \phi_2^* \cdot x \cdot \phi_1 dx$ および

$R_{21} = e \int_{-\infty}^{\infty} \phi_2^* \cdot x \cdot \phi_1 dx \equiv e \cdot z_{21}$ (電気双極子モーメント)

を用いた。

また、光強度 I は、電界振幅 E_0 と、媒質の誘電率 ε を用いて

$$I = \frac{\varepsilon |E_0|^2}{2}$$

(電磁気学で電磁波の強度 $[\text{J}/\text{m}^2/\text{s}]$ をポインティングベクトルから導出した式. 一様な平面波の場合にこうなる. 一般には、状況に応じてポインティングベクトルを計算する必要がある.)

と表されることから、 w_{21} の表式より光強度 I を抽出すると

$$w_{21} = \frac{\pi}{\hbar} \frac{\varepsilon}{\varepsilon} \frac{|E_0|^2}{2} e^2 |z_{21}|^2 \cdot g(E_2) = \underbrace{I}_{\text{光強度}} \cdot \underbrace{\frac{\pi}{\hbar} \frac{e^2}{\varepsilon} |z_{21}|^2 \cdot g(E_2)}_{\text{誘導放出係数 } B' \text{ に相当}}$$

前の講義で導出した通り、遷移確率 w_{21} を光強度 I と誘導放出係数 B' で表すと、

$$w_{21} = I \cdot B'$$

前ページの式と合わせて、

$$B' = \frac{\pi e^2}{\hbar \varepsilon} |z_{21}|^2 \cdot g(E_2)$$

また、光強度の減衰率 α (吸収係数)は、

$$\alpha = \hbar \omega B' (N_1 - N_2) \quad \left(\text{ただし、} N_1, N_2 \text{は準位1, 準位2の電子密度。} B' \text{は誘導吸収係数。} \right)$$

B' の表式を代入すると、 α の表式は、

$$\alpha = \cancel{\hbar} \omega \frac{\pi e^2}{\cancel{\hbar} \varepsilon} |z_{21}|^2 \cdot g(E_2) \cdot (N_1 - N_2)$$

遷移確率とフェルミの黄金則 まとめ

- 電子と光の相互作用(半古典論)
 - 時間に依存するシュレディンガー方程式
 - 光のポテンシャル(摂動)
 - 電気双極子モーメント
 - 遷移確率
 - フェルミの黄金律
 - 誘導吸収係数, 誘導放出係数