

1

直線状ポリエン $C_{2N}H_{2N+2}$ ($H-(CH=CH)_N-H$) の吸収スペクトルを 1 次元自由電子モデル (無限の障壁の量子井戸中の電子) で考えたときの波動関数は n を自然数として $\varphi_n = (2/L)^{1/2} \sin(\frac{n\pi}{L}x)$, $E_n = \frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2mL^2}$ で与えられる。 L , m , x はそれぞれポリエンの長さ、電子の質量、電子の 1 次元座標である。 $N=2$ (電子数 4) のとき、 $n = 4$ までの準位を考慮して予想される吸収スペクトルを描け。 そのようになると考えた根拠も示せ。 吸収線の幅はどの遷移によるものも差がないとし、横軸 (エネルギー) の相対位置を定量的に正確に、縦軸 (吸収強度) の相対的な高さを定性的に正確に (= 吸収の強さの順序が正しいように) 描くこと。スピンの区別せず、1 つの軌道に 2 つ電子が入ると考える。

振動子強度の式 $f_{ab} = \frac{2m}{3e^2\hbar^2} \Delta E_{ab} |M_{ab}|^2$ を使って、吸収線の振動子強度を評価せよ。

2

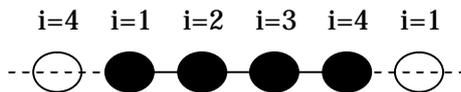
直線状同種 3 原子分子の電子状態を Huckel 法で解き、固有エネルギーと固有関数を求めよ。以下の手順に従え。

- ・各原子は 1 電子、1 準位としその固有関数を Φ_1, Φ_2, Φ_3 とする。
- ・3 つの原子の基底波動関数の線形結合で分子波動関数を $\Psi = C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2 + C_3\Phi_3$ のように表す。
- ・クーロン積分を E 、共鳴積分を V とし、共鳴積分は隣り合う原子間のみ残す近似を用いる。
- ・分子の対称性を考えると見通しよく固有関数が得られる。

3

1 次元 4 原子分子の電子状態を Huckel 法で解き、1 次元結晶の光学的性質について考える。構成原子は 1 種類の 2 準位原子で、基底状態が S 軌道、励起状態が P 軌道で、双極子遷移許容である。 i 番目 ($i=1-4$) のサイト

の原子の基底状態波動関数を Φ_S^i 、励起状態波動関数を Φ_P^i 、この系のハミルトニアンを H 、 $\langle \Phi_S^i | H | \Phi_S^i \rangle = E_S$ 、 $\langle \Phi_S^i | H | \Phi_S^{i+1} \rangle = V_S$ 、 $\langle \Phi_P^i | H | \Phi_P^i \rangle = E_P$ 、 $\langle \Phi_P^i | H | \Phi_P^{i+1} \rangle = V_P$ とし、S-P 相互作用はないとする。また、 V_S, V_P は実数としてよい。



(1) 4 原子分子の波動関数を $\Psi_S = C_1\Phi_S^1 + C_2\Phi_S^2 + C_3\Phi_S^3 + C_4\Phi_S^4$ として、周期的境界条件を仮定して Φ_S^i ($i=1-4$) を基底関数とするハミルトニアンの 4 行 4 列の表現行列を求めよ。

(2) 周期的境界条件より、 $\Psi_S = C_1\Phi_S^1 + C_2\Phi_S^2 + C_3\Phi_S^3 + C_4\Phi_S^4$ が固有関数ならば、係数 C_i を 1 サイト隣に移動した $T\Psi_S = C_2\Phi_S^1 + C_3\Phi_S^2 + C_4\Phi_S^3 + C_1\Phi_S^4$ も固有関数である。これより、シフト演算子 T の Ψ_S への作用は定数で表現できる。この定数を求めよ (4 つ)。

(3) 以上より、固有エネルギーと対応する固有関数 $\Psi_S(n)$ (n : 固有状態を指定する適当な量子数) を求めよ。

(4) $\Psi_P = D_1\Phi_P^1 + D_2\Phi_P^2 + D_3\Phi_P^3 + D_4\Phi_P^4$ についても同様に解けることから、遷移双極子モーメント $\langle \Psi_S(n) | \sum_i x_i | \Psi_P(m) \rangle$ を構成原子の遷移双極子モーメント $\langle \Phi_S | x | \Phi_P \rangle$ を用いて表し、この系の光学遷移の選択則について述べよ。ただし、 i は i 番目の構成原子のサイト、 $\langle \Phi_S^i | x_j | \Phi_P^k \rangle = \delta_{ij} \delta_{jk} \langle \Phi_S | x | \Phi_P \rangle$ とする。

4

半導体の価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移による吸収スペクトルを求めたい。光子エネルギー E とすると遷移確率は

$$W(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \iiint dk \frac{\pi}{2\hbar} |\mathbf{M}_{cv} \cdot \mathbf{E}_0|^2 \delta(E_{cv} - E) = A \iiint dk \delta(E_{cv} - E),$$

ここで A は定数、と表せる。このとき以下の関係

$$E_{cv} - E = E(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} - E, \quad f(x_i) = 0 \text{ のとき } \delta[f(x)] = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|df/dx|_{x=x_i}}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

を使って、遷移確率 $W(E)$ の表式を求め、吸収スペクトル $\alpha(E) \propto W(E)$ と仮定して $\alpha(E)$ を図示せよ。2次元、1次元半導体の場合についても表式を求め $\alpha(E)$ を図示せよ。

5 以下の問いに答えよ。必要ならば式や図を用いてもよい。

(1) tight binding 近似では1次元結晶の電子の分散曲線は d を格子定数として $E(k) = E_0 + 2V \cos kd$ と書ける。このとき、 $k = 0$ 付近の電子の有効質量の表式を求めよ (V を使って表せ)。バンド幅 $4V$ と有効質量の関係について、“相互作用”、“局在性”というキーワードを使って説明せよ。

(2) 半導体の伝導帯、価電子帯の $k = 0$ 付近の波動関数の性質について、構成原子の波動関数を用いて説明せよ。

(3) 半導体の可視光によるバンド間遷移は垂直遷移で近似できる。このことを“格子定数”と“波長”というキーワードを用いて説明せよ。

(4) 半導体では伝導帯に励起された電子の有効質量は価電子帯に残された正孔の有効質量より軽いのが普通である。なぜか？

(5) 反転対称性がある分子の固有関数は偶関数か奇関数になることを示せ。