1 有機物性論

だんだんネタがカオス

しけたい４　(月・水・金が飲み会)

1　謝辞

無断転載禁止です

・アイコンは**夏蛍様**のものを転載しています

・レポート問題の答えどこが違うんだと尋ねられると答えに困ります

・間違い見つけましたらご連絡ください

・あくまで参考資料として扱ってください。レポートは自力で解くのをお勧めします

2　夏コミ準備疲れ 2

貧乳はローレンツブーストだ！相対論的現象だ！

おお、いいこと言うねっ！

そんな貴方にはお礼として埼玉を中心にした東海大震災を・・・！

ガッ！

ダメです。このまま肩関節決められたくなかったら黙って有機物性論のレポート問題の解説してくださいね♪

はぁっ.....

じ、じゃあ......

はんっ.... まずは各種光学定数の扱い方を.... んぁっ........

プリントから抜粋したものを.... ら、らめぇえええ！

もういいです。私と彼女で解説しますので極力静かに痛がってください。

3 光学定数ひとまとめっ！

レポートの目的は「プラズマ周波数」を議論することなので、それを中心に軽く解説します。アウトラインは以下の通りです

・ローレンツモデルから考える誘電率と伝導度

・摂動による誘電率、プラズマ周波数の表現

・sum rule

3.1 ローレンツモデルからの誘電率

ローレンツモデルは電子の座標 u が以下の運動方程式を満たすとしています。

$m^*\frac{d^2u}{dt^2} + m^*\gamma\frac{du}{dt} + m^*\omega_0^2u^2 = -eE$

m^* は電子の有効質量です。左辺第二項は速度に比例する抵抗、第三項は電子はばねのような復元力を意味します。古典的にはエネルギーの底あたりで動き（バネ近似）、速度に比例して他の粒子にぶつかってエネルギーを失う（抵抗）粒子と考えると理解しやすいでしょうか。

この運動方程式の解を $u = Ae^{i\omega t}$ と仮定すると

$u = \frac{-eE}{-\omega^2m^*-i\gamma m^*\omega+m\omega_0^*}$

となります。

$P =< en\vec{u} >$ とすれば (n は電子の密度)

$P = \frac{-e^2nE}{-\omega^2m^*-i\gamma m^*\omega+m\omega_0^*}$

となります。さらに

$D = E + 4\pi P = \epsilon E$ より

$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2-\omega_0^2)}$ $(\omega_p \equiv \frac{4\pi ne}{m^*})$

となります。($\omega \to \infty$ での整合性と、複数の場所で電子がトラップされることを考え)

$\epsilon = \epsilon_\infty - \sum_n \frac{\omega_{pn}^2}{(\omega^2-\omega_0^2)}$ $(\omega_p \equiv \frac{4\pi ne}{m^*})$

と書き直しておきましょう。

3.2　摂動論と Sum Rule

時間に依存した摂動論を用いると

$i\hbar\frac{d}{dt}a_n^{(k)} = \sum_m e^{-\omega_{mn}}a_m^{(k-1)} < n|H|m >$

となります。（状態 n について k 次の摂動）これを元に今回の問題について $a_n^{(1)}$ を求めると

$i\hbar\frac{d}{dt}a_n^{(1)} = e^{-\omega_{n0}} < n|H_e|0 >$

$(H_e \equiv -p \cdot E_0 e^{i\omega t} + c.c.)$

$a_n^{(1)} = \frac{E_0}{\hbar} \cdot < n|p|0 > (\frac{1}{\omega_{n0}-(\omega+i\eta)} + \frac{1}{\omega_{n0}+(\omega+i\eta)})$

$= \frac{E_0}{\hbar} \cdot < n|p|0 > \frac{2\omega_{n0}}{(\omega+i\eta)^2-\omega_{n0}^2}$

（無限小の実数 η を用いて $t \to \infty$ で $< n|H_e|0 >$ が 0 になると仮定）

さて、密度行列を求めると後々楽なので求めておきましょう。

$\rho_{nm} \equiv a_n^{(1)}$（1 次の摂動。この形の詳細は別教材「量子光学」を参照されたし）

となり、$p = Tr(p\rho)$ より

$p = \sum_{nm} < n|p|m > a_n^{(1)*}a_m^{(1)}$

1 次の大きさに限定すると n, m の片方は 0 でなければならず

$p_\alpha =< 0|p|n >_\alpha \frac{E_0}{\hbar} \cdot < n|p|0 >_\beta \frac{4\omega_{n0}}{(\omega+i\eta)^2-\omega_{n0}^2}$

（α, β は x, y, z 成分のどれかに相当）感受率テンソルに直すと $E = E_0 2\cos\omega t$ より

$\chi_{\alpha\beta} =< 0|p|n >_\alpha \frac{1}{\hbar} \cdot < n|p|0 >_\beta \frac{2\omega_{n0}}{(\omega+i\eta)^2-\omega_{n0}^2}$

次はサクッと sum rule を弄りましょう。まず先程求めた感受率をプラズマ周波数で表そうと努力します。感受率テンソルとは要は「電子一つが電極をどれだけ持ちやすいか」を示しているので、先程書いた ϵ の式でこう表せます。

$D_\alpha = \epsilon E = E + 4\pi P = E + \frac{4\pi}{\Omega}\chi_{\alpha\beta}E_\beta$

よって、プラズマ周波数は

$(\omega_{pn}^2)_{\alpha\beta} = \frac{4\pi}{\Omega} < 0|p|n >_\alpha \frac{1}{\hbar} \cdot < n|p|0 >_\beta 2\omega_{n0}$

となります。

授業プリントの形で書きなおせば

$(\omega_{pn}^2)_{\alpha\beta} = \frac{8\pi}{\Omega\hbar}(p_\alpha)_{0n}(p_\beta)_{n0}\omega_{n0}$

となります。まあ、同じ形です。式を書くのが面倒なので省略しますが、此処まで納得してもらえれば交換関係の式

$[H, X]_{mn} = \hbar\omega_{mn}X_{mn}$ から

$(\omega_{pn}^2)_{\alpha\beta} = \frac{8\pi}{\Omega\hbar}(p_\alpha)_{0n}(p_\beta)_{n0}\omega_{n0}$

$\quad = \frac{8\pi}{\Omega\hbar^3\omega_0}[H, p_\alpha]_{0n}[H, p_\beta]_{n0}$ $(\omega_{pn}^2)_{\alpha\alpha} = \frac{8\pi}{\Omega\hbar}[p_\alpha, [H, p_\alpha]]_{00}$

となり、確かに基底状態の状態のみでプラズマ周波数が解ることが解ります。

プラズマ周波数の重要な応用も紹介しましょう。交流電場に対する伝導度は
$\sigma = \frac{\omega(\epsilon-1)}{4\pi i}$ で表され、その実部は
$\sigma = \sum_n \frac{\gamma\omega^2\omega_n^2}{4\pi\{(\omega^2-\omega_n^2)^2+\omega^2\gamma^2\}}$
で表されます。

実験的に得られる伝導度 σ を積分すると積分公式から
$\int_0^\infty \sigma(\omega)d\omega = \frac{\omega_{pn}^2}{8}$
となります。実験的どう使うかというと伝導度は有限の範囲しか測定できず、測定できる範囲で全ての構造が得られているか否かを判断できない時に、実験結果から予想できる ω_p と伝導度の積分値を比べることで判断できるという使い方をします。

4 レポート問題の考察

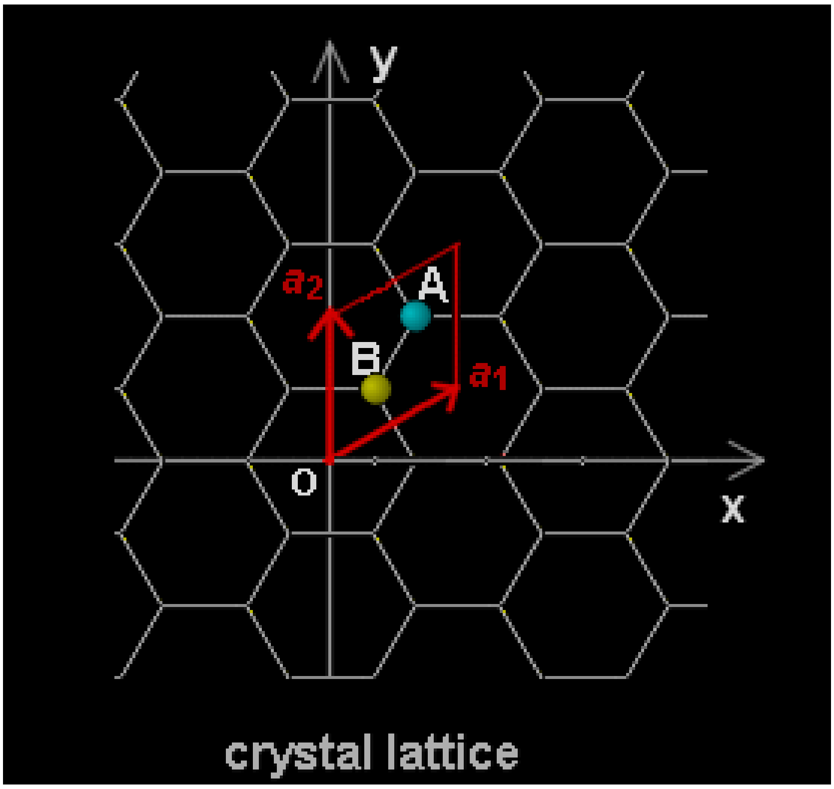
サクッと解きましょう。先程のバンドの例題とやるべきことは同じです。グラフェンはグラファイトが 1 層になったもので、以下のような構造になっています。隣接原子のみ transfer 積分が t となるとしています。周期的構造を持つ物質のバンドギャップを考えるので、逆格子、tight-binding 近似、Huckel など多くの技が出てきて非常に教育的な問題ですね。

手始めに単位格子の各々の原子を A,B とし、n 番目の単位格子に入る原子 A,B の座標を R_{nA}, R_{nB} とします。逆格子の考え方から、全体の波動関数を以下のように考えることができます。
原子 A 側の波動関数：$|\Psi_A >= \sum_N e^{i\vec{k}\cdot R_{nA}}\psi(r-R_{nA})$
原子 B 側の波動関数：$|\Psi_B >= \sum_N e^{i\vec{k}\cdot R_{nB}}\psi(r-R_{nB})$

求めたい波動関数をこの二つの波動関数の線形重ね合わせとした場合 (LCAO 近似)、物理系の人にはお馴染みの行列を作ることになります。今回は隣接原子が 3 つあるので $<\Psi_A|H|\Psi_B>\equiv H_{AB}$ の形は後で具体的に求めることにしましょう。

$$det\begin{bmatrix} H_{AA}-E & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB}-E \end{bmatrix} = 0$$

行列式を解くと $E = \frac{1}{2}(H_{AA}+H_{BB} \pm \sqrt{H_{AA}^2 - H_{BB}^2 + 4|H_{AB}|^2})$
$H_{AA} = H_{BB}$ とすれば
$E = H_{AA} \pm |H_{AB}|$
となります。あとは H_{AB} を求めれば OK です。



図の原子 A 原子に隣接する 3 つの B 原子の相対ベクトルは
$(\frac{1}{\sqrt{3}}a, 0), (-\frac{1}{2\sqrt{3}}a, \frac{1}{2}a), (-\frac{1}{2\sqrt{3}}a, -\frac{1}{2}a)$
と考えられます。よって

H_{AB} は波動関数の形から

$$t(exp(i(\frac{1}{\sqrt{3}}ak_x) + exp(i(-\frac{1}{2\sqrt{3}}ak_x + \frac{1}{2}ak_y)) + exp(i(-\frac{1}{2\sqrt{3}}ak_x - \frac{1}{2}ak_y))$$
$$= t(exp(i(\frac{1}{\sqrt{3}}ak_x)) + 2exp(i(-\frac{1}{2\sqrt{3}}ak_x))\cos(\frac{1}{2}ak_y))$$
$$= t \times exp(i(\frac{1}{\sqrt{3}}ak_x))(1 + 2exp(i(-\sqrt{3}ak_x))\cos(\frac{1}{2}ak_y))$$
$$|H_{AB}| = t\sqrt{(1 + 2\cos(-\sqrt{3}ak_x)\cos(\frac{1}{2}ak_y))^2 + 4\sin^2(-\sqrt{3}ak_x)\cos^2(\frac{1}{2}ak_y)}$$
$$= t\sqrt{1 + 4\cos(\sqrt{3}ak_x)\cos(\frac{1}{2}ak_y) + 4\cos^2(\frac{1}{2}ak_y)}$$

となります。実際 k は逆格子ベクトルで表せるものにしかならないので、k の値に縛りがつき、バンドは量子的なものになります。

さて、お次はサクッと sum rule の確認をしましょう。とはいっても、無事にハミルトニアンを設定できればミッションクリアです。tight-binding 近似でのハミルトニアンは以下のようにあらわせます

$$H = \sum_{PL,pl} t_{PL,pl}(a_{PL}^{+}a_{pl} + a_{pl}^{+}a_{PL})$$

これだけだと何の事だか解りませんが、今回は問題の条件から
$<\Psi_m|H||\Psi_n>= t$（ただし、nm が隣接している場合のみ）
と解っているので以下のように書きなおせます。
$H = \sum_{(n,m)} t(a_n^+ a_m + a_m^+ a_n)$

sum rule から求めたい値は
$\omega_p^2 = \frac{4\pi}{\hbar^2\Omega}[p_a,[H,p_a]]_{00}$ で
$p = \sum_n R_n a_n^+ a_n$
$[p_a,[H,p_a]] = te^2a^2H$ 都合良くハミルトニアンが再び出てきたので演算子で考えなくとも、先程求めたハミルトニアンを用いればよいです。

電子のフェルミ運動量を k_F とすれば
$H_{00} = \frac{\Omega}{4\pi^3}\int t\sqrt{1+4\cos(\sqrt{3}ak_x)\cos(\frac{1}{2}ak_y)+4\cos^2(\frac{1}{2}ak_y)}d\vec{k}$
となります。k_F は何も考えなければ第一ブルリアンゾーン内になります。
この値は直接計算するのは難しいので（レポート問題の数値計算云々は此処に該当する）H_{00} のまま議論すると

$\omega_p^2 = \frac{4\pi}{\hbar^2\Omega}te^2a^2H_{00}$ で
となっていることが解ります。形から恐らく a^2、t に比例することが予想できるでしょう。

あれ、私の出番は？