元素の周期表

原子番号（電子数）

B → (1s)2(2s)2(2p)1　2+2+1=5

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sc	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	ランタノイド	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

状態	s	p	d	f
最大電子数（縮退度）	2	6	10	14

準位順 1s <2s<2p <3s<3p <3d~4s<4p <4d~5s<5p <6s~4f~5d<6p

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p
2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6
~2	~4	~10	~12	~18	21~30	19~20	31~36	39~48	57~70	37~38	49~54	71~80	55~56	81~86

元素の周期表

I族　II　III　IV　V　VI　VII　VIII

軽元素，典型元素

元素	N	1s	2s	2p	元素	N	1s	2s	2p	3s	3p
Li	3	2	1		Na	11	2	2	6	1	
Be	4	2	2		Mg	12	2	2	6	2	
B	5	2	2	1	Al	13	2	2	6	2	1
C	6	2	2	2	Si	14	2	2	6	2	2
N	7	2	2	3	P	15	2	2	6	2	3
O	8	2	2	4	S	16	2	2	6	2	4
F	9	2	2	5	Cl	17	2	2	6	2	5
Ne	10	2	2	6	Ar	18	2	2	6	2	6

元素の周期表

I族　II　III　IV　V　VI　VII　VIII

閉殻原子（不活性ガス）

元素	N	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
He	2	2											
Ne	10	2	2	6									
Ar	18	2	2	6	2	6							
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6				
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10	0	2	6

元素	N	Kr	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p
Rn	86	36	10	14	2	6	10	0	2	6

元素の周期表

I族　II　III　IV　V　VI　VII　ハロゲン　VIII

アルカリ金属

アルカリ土類金属

元素	N	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
Li	3	2	1					
Na	11	2	2	6	1			
Mg	12	2	2	6	2			
K	19	2	2	6	2	6	0	1
Ca	20	2	2	6	2	6	10	2

元素	N	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
F	9	2	2	5								
Cl	17	2	2	6	2	5						
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5			
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5

元素の周期表

I族　II　III　IV　V　VI　VII　VIII

真性半導体

n型不純物

p型不純物

元素	N	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
B	5	2	2	1					
C	6	2	2	2					
Si	14	2	2	6	2	2			
P	15	2	2	6	2	3			
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3

III-V化合物半導体

ex) GaAs

元素の周期表

単純金属

遷移金属

元素	N	[Ar]	3d	4s
K	19	18	0	1
Ca	20	18	0	2
Sc	21	18	1	2
Ti	22	18	2	2
V	23	18	3	2
Cr	24	18	5	1
Mn	25	18	5	2

元素	N	[Ar]	3d	4s
Fe	26	18	6	2
Co	27	18	7	2
Ni	28	18	8	2
Cu	29	18	10	1
Zn	30	18	10	2

元素	N	[Ar]	3d	4s	
Cu	29	18	10	1	
		[Kr]	4d	5s	
Ag	47	36	10	1	
		[Xe]	4f	5d	6s
Au	79	54	14	10	1

一次摂動

電気双極子遷移

近似法

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{Z} \left(\frac{\vec{p}_j^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} + V_{\mathrm{SC}}(\vec{r}_j) \right)$$

解けるように近似する

この部分だけなら解ける

ここがあるから解けない

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{Z} \left(\frac{\vec{p}_j^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{|\vec{r}_j|} \right) + \sum_{j=2}^{Z} \sum_{j'=1}^{j-1} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|}$$

解ける部分だけ解く　　小さいとして展開する

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \cdots$$

波動方程式の行列表現

$$\boxed{\begin{aligned} &\mathcal{H}\psi = E\psi \\ &\psi = \sum_n C_n \varphi_n \end{aligned}}$$

$$\boxed{\begin{aligned} &\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{nm} \\ &H_{nm} = \langle \varphi_n | \mathcal{H} | \varphi_m \rangle \end{aligned}}$$

行列要素

$$\mathcal{H} \sum_n C_n \varphi_n = E \sum_n C_n \varphi_n$$

$$\sum_n C_n \langle \varphi_m | \mathcal{H} | \varphi_n \rangle = E \sum_n C_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle$$

$$\sum_n C_n H_{mn} = E \sum_n C_n \delta_{nm}$$

$$\boxed{\sum_n H_{mn} C_n = E C_m}$$

定常状態での摂動

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{H}' \qquad \mathcal{H}\psi = E\psi \qquad \mathcal{H}_0 \varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \cdots$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \cdots$$

$$(\mathcal{H}_0 + \lambda H')(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \cdots)$$

$$= (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \cdots)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \cdots)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}$$

$$\mathcal{H}_0 \psi^{(1)} + \mathcal{H}' \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(1)} + E^{(1)} \psi^{(0)}$$

$$\mathcal{H}_0 \psi^{(2)} + \mathcal{H}' \psi^{(1)} = E^{(0)} \psi^{(2)} + E^{(1)} \psi^{(1)} + E^{(2)} \psi^{(0)}$$

$$\vdots$$

縮退が無いときの一次摂動

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = \varepsilon_\ell + E^{(1)} = \varepsilon_\ell + \langle \varphi_\ell | \mathcal{H}' | \varphi_\ell \rangle$$

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} = \varphi_\ell + \sum_n C_n \varphi_n = \varphi_\ell - \sum_{n \neq \ell} \frac{\langle \varphi_n | \mathcal{H}' | \varphi_\ell \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_\ell} \varphi_n$$

$$\varepsilon_m C_m + \langle \varphi_m | \mathcal{H}' | \varphi_\ell \rangle = \varepsilon_\ell C_m + E^{(1)} \delta_{\ell m}$$

$$m = \ell \Rightarrow E^{(1)} = \langle \varphi_\ell | \mathcal{H}' | \varphi_\ell \rangle$$

$$m \neq \ell \Rightarrow C_m = -\frac{\langle \varphi_m | \mathcal{H}' | \varphi_\ell \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_\ell}$$

$E \sim \varepsilon_\ell + \langle \varphi_\ell | \mathcal{H}' | \varphi_\ell \rangle$
- 行列要素の絶対値が大きい
- エネルギー準位が近い状態

ほど影響を受ける

縮退が無いときの摂動

$$\mathcal{H}_0 \psi^{(1)} + \mathcal{H}' \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(1)} + E^{(1)} \psi^{(0)}$$

$$\mathcal{H}_0 \psi^{(2)} + \mathcal{H}' \psi^{(1)} = E^{(0)} \psi^{(2)} + E^{(1)} \psi^{(1)} + E^{(2)} \psi^{(0)}$$

$$E^{(0)} = \varepsilon_\ell \qquad \psi^{(0)} = \varphi_\ell$$

$$E^{(1)} = H'_{\ell\ell} \qquad \psi^{(1)} = \sum_n C_n \varphi_n \quad C_n = -\frac{H'_{n\ell}}{\varepsilon_n - \varepsilon_\ell}, \ (n \neq \ell)$$

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq \ell} H'_{\ell n} C_n$$

$$E^{(2)} = -\sum_{n \neq \ell} \frac{H'_{\ell n} H'_{n\ell}}{\varepsilon_n - \varepsilon_\ell} = \sum_{n \neq \ell} \frac{|H'_{\ell n}|^2}{\varepsilon_\ell - \varepsilon_n}$$

$$E = \varepsilon_\ell + H'_{\ell\ell} + \sum_{m \neq \ell} \frac{H'_{\ell m} H'_{m\ell}}{\varepsilon_\ell - \varepsilon_m}$$

縮退があるときの一次摂動

- 縮退無し

$$E^{(0)} = \varepsilon_\ell\,,\ \psi^{(0)} = \varphi_\ell \qquad \psi^{(1)} = \sum_n C_n\varphi_n$$

$$\mathcal{H}_0\psi^{(1)} + \mathcal{H}'\varphi_\ell = \varepsilon_\ell\psi^{(1)} + E^{(1)}\varphi_\ell$$

- 縮退あり（2重縮退）

$$E^{(0)} = \varepsilon_\ell \quad \psi^{(0)} = C_\alpha\varphi_\alpha + C_\beta\varphi_\beta$$

$$\mathcal{H}_0\psi^{(1)} + \mathcal{H}'(C_\alpha\varphi_\alpha + C_\beta\varphi_\beta) = \varepsilon_\ell\psi^{(1)} + E^{(1)}(C_\alpha\varphi_\alpha + C_\beta\varphi_\beta)$$

$$\langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle C_\alpha + \langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle C_\beta = E^{(1)}C_\alpha$$

$$\langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle C_\alpha + \langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle C_\beta = E^{(1)}C_\beta$$

$$\begin{pmatrix} \langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle & \langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle \\ \langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle & \langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \end{pmatrix} = E^{(1)}\begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle & \langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle \\ \langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle & \langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \end{pmatrix} = E^{(1)}\begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \end{pmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle - E^{(1)} & \langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle \\ \langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle & \langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

例えば　$\langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle = \langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle = 0$

$\langle\varphi_\alpha|\mathcal{H}'|\varphi_\beta\rangle = \langle\varphi_\beta|\mathcal{H}'|\varphi_\alpha\rangle = -t$　のとき

$$E^{(1)} = -t \qquad\qquad E^{(1)} = t$$

$$\begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} C_\alpha \\ C_\beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$E = \varepsilon_\ell - t \qquad\qquad E = \varepsilon_\ell + t$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_\alpha + \varphi_\beta) \qquad \psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_\alpha - \varphi_\beta)$$

縮退が解けた

定常状態での摂動

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \qquad \mathcal{H}_0\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n$$

$$H'_{mn} = \langle\varphi_m|\mathcal{H}'|\varphi_n\rangle$$

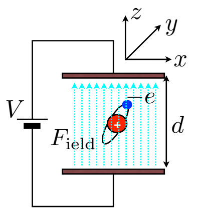
- 縮退がないとき

$$E = \varepsilon_\ell + \underbrace{H'_{\ell\ell}}_{\text{1次摂動}} + \underbrace{\sum_{m\neq\ell}\frac{H'_{\ell m}H'_{m\ell}}{\varepsilon_\ell - \varepsilon_m}}_{\text{2次摂動}}$$

- $\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_m$ が縮退しているとき (1次摂動)

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1m} \\ H'_{21} & H'_{11} - E^{(1)} & \cdots & H_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{m1} & H'_{m2} & \cdots & H'_{mm} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

電場中の原子の電子状態



- シュタルク効果

$$F_{\mathrm{ield}} = \frac{V}{d}$$

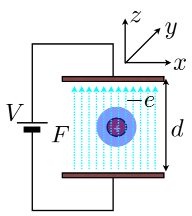
$$F_{\mathrm{orce}} = (-e)F_{\mathrm{ield}}$$

$$\mathcal{H}' = -\int \vec{F}_{\mathrm{orce}}\mathrm{d}\vec{r} = -(-e)\vec{F}_{\mathrm{ield}}\cdot\vec{r}$$

$$\mathcal{H}' = ezF_{\mathrm{ield}}$$

$$\langle\varphi_m|\mathcal{H}'|\varphi_n\rangle = \underbrace{\langle\varphi_m|ez|\varphi_n\rangle}_{\text{電気双極子モーメントの行列要素}}F_{\mathrm{ield}}$$

基底状態のシュタルク効果



$$E = \varepsilon_\ell + H'_{\ell\ell} + \sum_{m\neq\ell}\frac{H'_{\ell m}H'_{m\ell}}{\varepsilon_\ell - \varepsilon_m}$$

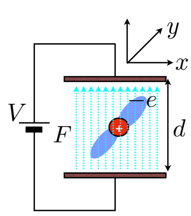
- s状態：距離だけの関数　$\langle 1s|ez|1s\rangle = 0$
  $\langle 1s|ez|2s\rangle = 0$
- px状態：x×距離の関数　$\langle 1s|ez|2p_x\rangle = 0$
- py状態：y×距離の関数　$\langle 1s|ez|2p_y\rangle = 0$
- pz状態：z×距離の関数　$\langle 1s|ez|2p_z\rangle \neq 0$

永久双極子モーメント　　誘導双極子モーメント

$$E = E_{1s} + 0F + \left(\frac{|\langle 1s|ez|2p_z\rangle|^2}{E_{1s} - E_{2p}} + \cdots\right)F^2$$

分極率/(−2)

第一励起状態のシュタルク効果



- 2s, 2px, 2py, 2pzが縮退（4重縮退）

$$\langle 2s|ez|2s\rangle = \langle 2s|ez|2p_x\rangle = \langle 2s|ez|2p_y\rangle = 0$$

$$\langle 2s|ez|2p_z\rangle = -3ea_{\mathrm{B}}F \neq 0$$

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1m} \\ H'_{21} & H'_{11} - E^{(1)} & \cdots & H_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{m1} & H'_{m2} & \cdots & H'_{mm} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{array}{c|cccc|c} & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z & \\ 2s & 0 - E^{(1)} & 0 & 0 & -3ea_{\mathrm{B}}F & \\ 2p_x & 0 & 0 - E^{(1)} & 0 & 0 & = 0 \\ 2p_y & 0 & 0 & 0 - E^{(1)} & 0 & \\ 2p_z & -3ea_{\mathrm{B}}F & 0 & 0 & 0 - E^{(1)} & \end{array}$$

$$
\begin{array}{c|cccc|}
 & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \\
2s & 0-E^{(1)} & 0 & 0 & -3ea_\mathrm{B}F \\
2p_x & 0 & 0-E^{(1)} & 0 & 0 \\
2p_y & 0 & 0 & 0-E^{(1)} & 0 \\
2p_z & -3ea_\mathrm{B}F & 0 & 0 & 0-E^{(1)}
\end{array}
$$

$$E^{(1)2}(E^{(1)2}-(3ea_\mathrm{B}F)^2)=0$$

$$E^{(1)}=-3ea_\mathrm{B}F,\ 0,\ 0,\ 3ea_\mathrm{B}F$$

$E^{(1)}$	$-3ea_\mathrm{B}F$	0	0	$3ea_\mathrm{B}F$
2s	$1/\sqrt{2}$	0	0	$1/\sqrt{2}$
2p$_x$	0	1	0	0
2p$_y$	0	0	1	0
2p$_z$	$1/\sqrt{2}$	0	0	$-1/\sqrt{2}$

時間に関する一次摂動

$$\mathcal{H}(t)=\mathcal{H}_0+\lambda\mathcal{H}'(t) \qquad \mathcal{H}_0\varphi_n=\varepsilon_n\varphi_n$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}=\mathcal{H}\psi \qquad \psi(t)=\sum_n C_n(t)\varphi_n$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}C_m(t)=\varepsilon_m C_m(t)+\lambda\sum_n H'_{mn}(t)C_n(t)$$

$$H'_{mn}(t)=\langle\varphi_m|\mathcal{H}'(t)|\varphi_n\rangle$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}C_m(t)=\varepsilon_m C_m(t)+\lambda\sum_n H'_{mn}(t)C_n(t)$$

$$C_n(t)=C_n^{(0)}(t)+\lambda C_n^{(1)}(t)+\cdots$$

$$C_m^{(0)}(t)=C_m^{(0)}(t_0)\mathrm{e}^{-i\varepsilon_m(t-t_0)/\hbar}$$

$$|C_m^{(0)}(t)|^2=|C_m^{(0)}(t_0)|^2$$ 時刻t_0に状態mの確率

＝一定（定常状態）

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}C_m(t)=\varepsilon_m C_m(t)+\lambda\sum_n H'_{mn}(t)C_n(t)$$

$$C_n(t)=C_n^{(0)}(t)+\lambda C_n^{(1)}(t)+\cdots$$

$$C_m^{(1)}(t)=P_m(t)\mathrm{e}^{-i\varepsilon_m(t-t_0)/\hbar}$$

$$C_m^{(0)}=0\Rightarrow|C_m^{(1)}(t)|^2=|P_m(t)|^2$$ 時刻tに状態mの確率

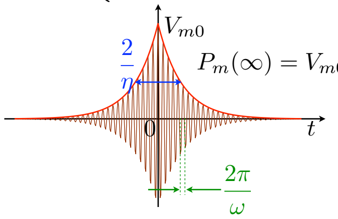
$$t_0\to-\infty$$

$$C_n^{(0)}(-\infty)=\begin{cases}1 & (n=0)\\ 0 & (n\neq 0)\end{cases}$$

$$|P_m(\infty)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{-\infty}^{\infty}H'_{m0}(t)\mathrm{e}^{i(\varepsilon_m-\varepsilon_0)t/\hbar}\mathrm{d}t\right|^2$$

初期状態0から最終的に状態mに変化する確率

$$H'_{m0}(t)=\begin{cases}V_{m0}\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{e}^{\eta t} & (t<0)\\ V_{m0}\mathrm{e}^{-i\omega t}\mathrm{e}^{-\eta t} & (t\geq 0)\end{cases}$$



$$P_m(\infty)=V_{m0}\frac{-2i\hbar\eta}{(\hbar\omega-(\varepsilon_m-\varepsilon_0))^2+(\hbar\eta)^2}$$

$$0<<\eta<<\omega$$

$$\hbar\eta\to 0$$

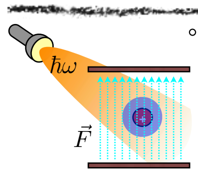
$$P_m(\infty)\to\begin{cases}\dfrac{1}{i\hbar}V_{m0}\dfrac{2}{\eta} & (\hbar\omega=\varepsilon_m-\varepsilon_0)\\ 0 & (\hbar\omega\neq\varepsilon_m-\varepsilon_0)\end{cases}$$

単位時間あたりの遷移確率

$$W_{0\to m}=\frac{2\pi}{\hbar}|V_{m0}|^2\frac{1}{\pi}\frac{\Delta}{(\hbar\omega-(\varepsilon_m-\varepsilon_0))^2+\Delta^2}\quad(\Delta\to 0)$$

水素原子と電場／電磁波

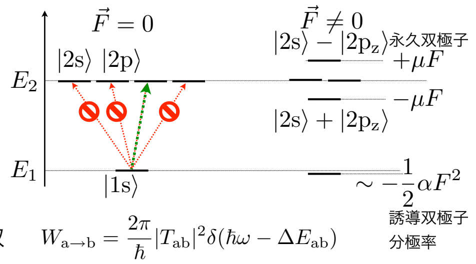
- 電子に対する電場の影響
- 電気双極子モーメント $\vec{\mu}=\langle\psi_{n,\ell,m}|e\vec{r}|\psi_{n',\ell',m'}\rangle$



$\vec{F}\parallel z\rightarrow$

$\langle 1s|ez|2p_z\rangle\neq 0$

$\langle 2s|ez|2p_z\rangle\neq 0$



電磁波（光）の吸収 $W_{a\to b}=\frac{2\pi}{\hbar}|T_{ab}|^2\delta(\hbar\omega-\Delta E_{ab})$

- 光のエネルギーとエネルギー差が等しい
- 双極子遷移の行列要素が零でない