式 (??) より，電磁場中のハミルトニアンは，

$$H = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} + e\boldsymbol{A})^2 - e\phi \tag{0.0.1}$$

と書けるのであった．今回は $\phi = 0$ とする．電磁場が十分弱いという条件のもと，**式** (0.0.1) を量子化すると，

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}} + e\hat{\boldsymbol{A}}\right)^2 & (0.0.2)\\ &\simeq \frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}}^2 + e\hat{\boldsymbol{p}} \cdot \hat{\boldsymbol{A}} + e\hat{\boldsymbol{A}} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}\right) & (0.0.3)\\ & & (0.0.4) \end{aligned}$$

と近似する．ここで，$\hat{H}^{(0)} \coloneqq \dfrac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$，摂動項 $\hat{V}(t) \coloneqq \dfrac{e}{2m}(\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A} + \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{p})$ とする．さらに，$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A} = 0$ となるように $\boldsymbol{A}$ を決める[1]．すると，

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A})\psi &= -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{\nabla} \cdot (\boldsymbol{A}\psi) & (0.0.5)\\ &= \mathrm{i}\hbar[(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A})\psi + \boldsymbol{A} \cdot (\boldsymbol{\nabla}\psi)] & (0.0.6)\\ &= (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{p})\psi & (0.0.7) \end{aligned}$$

となる．よって，電子と電磁場の相互作用を摂動として加えたハミルトニアン，

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \frac{e}{m}(\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{p}) \tag{0.0.8}$$

を得る．

例題 0.1: 直線偏光

ベクトルポテンシャル $\hat{A}$ が，

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = 2A_0 \boldsymbol{e}_x \cos(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t) \tag{0.0.9}$$

であるときを考える．ただし，$\boldsymbol{k} = \dfrac{\omega}{c}\boldsymbol{e}_z$ とする．ベクトルポテンシャルと電磁場の関係より，

$$\begin{cases} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = \dfrac{\partial \hat{\boldsymbol{A}}}{\partial t} = E_0 \boldsymbol{e}_x \sin(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t) \\ \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A} = \dfrac{E_0}{c}\boldsymbol{e}_y \sin(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t) \\ E_0 = -2\omega A_0 \end{cases} \tag{0.0.10}$$

が成り立っている．摂動項は，

$$\begin{aligned} \hat{V}(t) &= \frac{e}{m}(\hat{\boldsymbol{A}} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}) & (0.0.11)\\ &= \frac{2eA_0}{m}\cos(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)\boldsymbol{e}_x \cdot \hat{\boldsymbol{p}} & (0.0.12)\\ &= \frac{eA_0}{m}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)}\right]\hat{p}_x & (0.0.13)\\ &= \frac{eA_0}{m}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}}\hat{p}_x \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}}\hat{p}_x \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\right) & (0.0.14) \end{aligned}$$

と表せる．光の吸収を考えるときは，第 1 項 $\dfrac{eA_0}{m}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}}\hat{p}_x$ が支配的なのでこの項を $\hat{V}$ とする．単位時間当たりの遷移確率を計算する．

$$\omega_{i \to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle f \middle| \hat{V} \middle| i \right\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{0.0.15}$$

[1] Coulomb Gauge

$$= \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{m}\right)^2 \left|\left\langle f\middle|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{p}_x\middle|i\right\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{0.0.16}$$

と表せるので $\left|\left\langle f\middle|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{p}_x\middle|i\right\rangle\right|^2$ を**電気双極子近似**を用いて計算する．原子の準位間隔は $E_f - E_i \sim 1$ eV である．これと相互作用する電磁場のエネルギーは $\hbar\omega \sim 1$ eV である．これを波長に換算すると，

$$\lambda = \frac{2\pi}{\hbar} = \frac{2\pi c}{\omega} \sim 1000 \text{ nm} \tag{0.0.17}$$

である．これは原子のスケール 1 Å よりもはるかに大きいため，電子・原子を扱う上では電磁場は空間的に一様だとみなせる．よって，

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \simeq 1 + \mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \cdots \simeq 1 \tag{0.0.18}$$

と近似できる．これを電気双極子近似という．この近似を用いると，

$$\left\langle f\middle|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{p}_x\middle|i\right\rangle \simeq \langle f|\hat{p}_x|i\rangle \tag{0.0.19}$$

を得る．さらに

$$\left[\hat{x}, \hat{H}^{(0)}\right] = \frac{\mathrm{i}\hbar}{m}\hat{p}_x \tag{0.0.20}$$

であるため

$$\langle f|\hat{p}_x|i\rangle = \frac{m}{\mathrm{i}\hbar}\left\langle f\middle|\left[\hat{x}, \hat{H}^{(0)}\right]\middle|i\right\rangle \tag{0.0.21}$$

$$= \frac{m}{\mathrm{i}\hbar}(\langle f|\hat{x}E_i|i\rangle - \langle f|E_f\hat{x}|i\rangle) \tag{0.0.22}$$

$$= \frac{m}{\mathrm{i}\hbar}(E_i - E_f)\langle f|\hat{x}|i\rangle \tag{0.0.23}$$

を得る．よって，電磁場による単位時間当たりの遷移確率

$$\omega_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar^3}(eA_0)^2(E_i - E_f)^2|\langle f|\hat{x}|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{0.0.24}$$

を得る．これは $\langle f|\hat{x}|i\rangle \neq 0$ のときのみ $\omega_{i\to f} \neq 0$ という選択則を表している．