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 (??) 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 $\hat{V}(t) \coloneqq \dfrac{e}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\hat{\boldsymbol{A}} + \hat{\boldsymbol{A}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\right)$ 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，

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

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，

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

を得る．

例題 0.1: 直線偏光

ベクトルポテンシャル $\hat{A}$ が，

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

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．式 (??) より，$\omega_{i\to f}$ は，

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

[1] Coulomb ゲージ

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

と表せる．さて，$\left|\left\langle f\middle|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{p}_x\middle|i\right\rangle\right|^2$ を**電気双極子近似**を用いて計算する．電気双極子近似とは，電磁場の変化の項である $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ を 1 とみなす近似である．これは次のような議論から正当化される．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．
電気双極子近似を用いると，

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

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

$$\begin{aligned}
\langle f|\hat{p}_x|i\rangle &= \frac{m}{\mathrm{i}\hbar}\left\langle f\middle|\left[\hat{x}, \hat{H}^{(0)}\right]\middle|i\right\rangle && (0.0.21)\\
&= \frac{m}{\mathrm{i}\hbar}\left(\left\langle f\middle|\hat{x}\hat{H}^{(0)}\middle|i\right\rangle - \left\langle f\middle|\hat{H}^{(0)}\hat{x}\middle|i\right\rangle\right) && (0.0.22)\\
&= \frac{m}{\mathrm{i}\hbar}(\langle f|\hat{x}E_i|i\rangle - \langle f|E_f\hat{x}|i\rangle) && (0.0.23)\\
&= \frac{m}{\mathrm{i}\hbar}(E_i - E_f)\langle f|\hat{x}|i\rangle && (0.0.24)
\end{aligned}$$

を得る．よって，電磁場による単位時間当たりの遷移確率

$$\omega_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar^3}(eA_0)^2(E_i - E_f)^2|\langle f|\hat{x}|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{0.0.25}$$

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