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，

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}} + e\boldsymbol{A})^2 \tag{0.0.2}$$

$$\simeq \frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}}^2 + e\hat{\boldsymbol{p}} \cdot \boldsymbol{A} + e\boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}\right) \tag{0.0.3}$$

$$\tag{0.0.4}$$

と近似する．$\hat{H}^{(0)} \coloneqq \dfrac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$，摂動項 $\hat{V}(t) \coloneqq \dfrac{e}{2m}(\hat{\boldsymbol{p}} \cdot \boldsymbol{A} + \boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}})$ と定義する．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，

$$(\hat{\boldsymbol{p}} \cdot \boldsymbol{A})\psi = -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{\nabla} \cdot (\boldsymbol{A}\psi) \tag{0.0.5}$$

$$= \mathrm{i}\hbar[(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{A})\psi + \boldsymbol{A} \cdot (\boldsymbol{\nabla}\psi)] \tag{0.0.6}$$

$$= (\boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}})\psi \tag{0.0.7}$$

となるから，$\hat{\boldsymbol{p}}$ と $\boldsymbol{A}$ は交換する．つまり，

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{m}(\boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}) \tag{0.0.8}$$

としてよい．以上の議論より，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，

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \frac{e}{m}(\boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}) \tag{0.0.9}$$

を得る[2]．

例題 0.1: 直線偏光 (2023 年度期末試験第 2 問 (4))

ベクトルポテンシャル $\hat{A}$ が，

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = 2A_0 \boldsymbol{e}_x \cos(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t) \tag{0.0.10}$$

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，

$$\begin{cases} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = \dfrac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} = E_0 \boldsymbol{e}_x \sin(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t) \\ \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A} = \dfrac{E_0}{c}\boldsymbol{e}_y \sin(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t) \\ E_0 = -2\omega A_0 \end{cases} \tag{0.0.11}$$

が成り立っている．摂動項は，

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{m}(\boldsymbol{A} \cdot \hat{\boldsymbol{p}}) \tag{0.0.12}$$

$$= \frac{2eA_0}{m}\cos(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)\boldsymbol{e}_x \cdot \hat{\boldsymbol{p}} \tag{0.0.13}$$

$$= \frac{eA_0}{m}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)}\right]\hat{p}_x \tag{0.0.14}$$

$$= \frac{eA_0}{m}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}}\hat{p}_x \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}}\hat{p}_x \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\right) \tag{0.0.15}$$

[1] Coulomb ゲージ
[2] 2023 年度期末試験第 2 問 (2).

と書ける．光の吸収を考えるときは，第 1 項 $\frac{eA_0}{m}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{p}_x$ 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，

$$\omega_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\left\langle f\middle|\hat{V}\middle|i\right\rangle\right|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{0.0.16}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{m}\right)^2\left|\left\langle f\middle|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{p}_x\middle|i\right\rangle\right|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{0.0.17}$$

と表せる．さて，$\left|\left\langle f\middle|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{p}_x\middle|i\right\rangle\right|^2$ 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 $e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ 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．$E_f - E_i$ なる準位間のエネルギー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．波長に換算すると，

$$\lambda = \frac{2\pi}{\hbar} = \frac{2\pi c}{\omega} \sim 1000 \text{ nm} \tag{0.0.18}$$

である．λ 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，

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \simeq 1 + i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \cdots \simeq 1 \tag{0.0.19}$$

と近似できる．
電気双極子近似を用いると，

$$\left\langle f\middle|e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\hat{p}_x\middle|i\right\rangle \simeq \langle f|\hat{p}_x|i\rangle \tag{0.0.20}$$

を得る．さらに

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

であるため

$$\langle f|\hat{p}_x|i\rangle = \frac{m}{i\hbar}\left\langle f\middle|\left[\hat{x}, \hat{H}^{(0)}\right]\middle|i\right\rangle \tag{0.0.22}$$

$$= \frac{m}{i\hbar}\left(\left\langle f\middle|\hat{x}\hat{H}^{(0)}\middle|i\right\rangle - \left\langle f\middle|\hat{H}^{(0)}\hat{x}\middle|i\right\rangle\right) \tag{0.0.23}$$

$$= \frac{m}{i\hbar}(\langle f|\hat{x}E_i|i\rangle - \langle f|E_f\hat{x}|i\rangle) \tag{0.0.24}$$

$$= \frac{m}{i\hbar}(E_i - E_f)\langle f|\hat{x}|i\rangle \tag{0.0.25}$$

を得る．よって，電磁場による単位時間当たりの遷移確率

$$\omega_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar^3}(eA_0)^2(E_i - E_f)^2|\langle f|\hat{x}|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{0.0.26}$$

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．