

式 (??) より，電磁場中のハミルトニアンは，

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

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，

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

$$\simeq \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}}^2 + e\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + e\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \quad (0.0.3)$$

$$(0.0.4)$$

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

$$(\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A})\psi = -i\hbar \nabla \cdot (\hat{\mathbf{A}}\psi) \quad (0.0.5)$$

$$= i\hbar \left[(\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}})\psi + \hat{\mathbf{A}} \cdot (\nabla \psi) \right] \quad (0.0.6)$$

$$= (\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}})\psi \quad (0.0.7)$$

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，

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

を得る．

例題 0.1: 直線偏光

ベクトルポテンシャル $\hat{\mathbf{A}}$ が，

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

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

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

が成り立っている．摂動項は，

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{m}(\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \quad (0.0.11)$$

$$= \frac{2eA_0}{m} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \mathbf{e}_x \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (0.0.12)$$

$$= \frac{eA_0}{m} \left[e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right] \hat{p}_x \quad (0.0.13)$$

$$= \frac{eA_0}{m} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{p}_x e^{-i\omega t} + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{p}_x e^{i\omega t}) \quad (0.0.14)$$

と表せる．光の吸収を考えるときは，第1項 $\frac{eA_0}{m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{p}_x$ 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， $\omega_{i \rightarrow f}$ は，

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

¹Coulomb ゲージ

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

と表せる。さて、 $|\langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{p}_x | i \rangle|^2$ 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 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 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 $E_f - E_i \sim 1 \text{ eV}$ である。これと相互作用する電磁場のエネルギーは $\hbar\omega \sim 1 \text{ eV}$ である。これを波長に換算すると、

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi c}{\omega} \sim 1000 \text{ nm} \quad (0.0.17)$$

である。これは原子のスケール 1 \AA よりもはるかに大きいので、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、

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots \simeq 1 \quad (0.0.18)$$

と近似できる。

電気双極子近似を用いると、

$$\langle f | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{p}_x | i \rangle \simeq \langle f | \hat{p}_x | i \rangle \quad (0.0.19)$$

を得る。さらに

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

であるため

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

$$= \frac{m}{i\hbar} \left(\langle f | \hat{x} \hat{H}^{(0)} | i \rangle - \langle f | \hat{H}^{(0)} \hat{x} | i \rangle \right) \quad (0.0.22)$$

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

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

を得る。よって、電磁場による単位時間当たりの遷移確率

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

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