電磁場中の Hamiltonian は

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

である．今回は $\phi = 0$ とする．電磁場が十分弱いとし，

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

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

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

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 Hamiltonian,

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

を得る．

例題 0.1: 直線偏光

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

を加える．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，

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

が成り立っている．摂動項は,

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

と表せる．光の吸収を考えるときは,，第 1 項 $\dfrac{eA_0}{m}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}p_x$ 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．

$$\begin{aligned} \omega_{i\to f} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle f|\,\hat{V}\,|i\rangle\right|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) && (0.0.15)\\ &= \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{eA_0}{m}\right)^2\left|\langle f|\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot p_x|i\rangle}\right|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) && (0.0.16)\end{aligned}$$

[1] Coulomb Gauge

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

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

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，

$$\langle f|\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, |i\rangle \simeq \langle f|\, p_x\, |i\rangle \tag{0.0.19}$$

を得る．さらに

$$[x, \hat{H}^0] = \frac{\mathrm{i}\hbar}{m} p_x \tag{0.0.20}$$

であるため

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

を得る．よって，電磁場による単位時間当たりの遷移確率

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

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