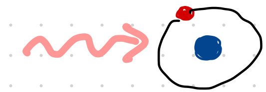
〈時間発展についての摂動論〉 特に原子による光の吸収と放出



§周期的な外場による遷移

(0)を略した

△ 非摂動ハミルトニアン $\hat{H}_0$ (1) $\hat{H}_0|\varphi_j\rangle = E_j|\varphi_j\rangle$ $(j=1,2,\cdots)$

E_j, $|\varphi_j\rangle$ はわかっているとする。 (2) $\langle\varphi_j|\varphi_k\rangle = \delta_{j,k}$

△ 時間に周期的に依存する外場を含むハミルトニアン

(3) $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}\cos\omega t$ (4) $\hat{V} = \hat{V}^\dagger$ 外場のポテンシャル

$\omega > 0$ は定数 ($\omega = 0 \to$ 時間依存のない外場)

時間発展のSchrödinger方程式 (5) $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle$

△ 遷移確率 初期状態 (6) $|\psi(0)\rangle = |\varphi_n\rangle$ ← $\hat{H}_0$の固有状態

nは固定

$|\psi(t)\rangle$：対応する(5)の解 (7) $P_{n\to m}(t) = |\langle\varphi_m|\psi(t)\rangle|^2$

〃 時刻tに測定したとき$|\varphi_m\rangle$にいる確率

$\boxed{P_{n\to m}(t)\text{：nからmへの遷移確率}}$ →とよばれる

2

時間発展の解析

$\hat{V}=0$ なら (1) $|\psi(t)\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} a_j e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t}|\varphi_j\rangle$ が時間発展のSch. eq. (P1-(5)) の解

(2) $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}\cos\omega t)|\psi(t)\rangle$ の解を

(3) $|\psi(t)\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} a_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t}|\varphi_j\rangle$ という形に書く

→ 定数変化法!

(4) {(2)の左辺} $= i\hbar\sum_j \dot{a}_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t}|\varphi_j\rangle + \sum_j a_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t}E_j|\varphi_j\rangle$

(5) {(2)の右辺} $= \sum_j a_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t}E_j|\varphi_j\rangle + \sum_j a_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t}\hat{V}\cos\omega t|\varphi_j\rangle$

よって (6) $i\hbar\sum_j \dot{a}_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t}|\varphi_j\rangle = \sum_j a_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t}\hat{V}\cos\omega t|\varphi_j\rangle$

P2-(6) $i\hbar \sum_j \dot{a}_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t} |\varphi_j\rangle = \sum_j a_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t} \hat{V} \cos\omega t \, |\varphi_j\rangle$

任意の m について $|\varphi_m\rangle$ との内積　　$\langle \varphi_m | \varphi_j \rangle = \delta_{m,j}$

(1) $$i\hbar \, \dot{a}_m(t) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} = \sum_j a_j(t) e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t} \cos\omega t \, \underbrace{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_j \rangle}_{\equiv V_{mj}}$$

摂動の行列要素

よって

時間発展方程式

(2) $$\dot{a}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{j=1}^{\infty} V_{mj} \, a_j(t) \, e^{i\frac{E_m - E_j}{\hbar}t} \cos\omega t$$

$(m = 1, 2, \cdots\cdots)$

初期条件

(3) $$\begin{cases} a_n(0) = 1 \\ a_j(0) = 0 \quad (j \neq n) \end{cases}$$

(2)は厳密な式！

§ 摂動論

初期条件より、$\hat{V}$ と t が小さければ (1) $\begin{cases} a_n(t) \simeq 1 \\ |a_j(t)| \ll 1 \quad j \neq n \end{cases}$

よって $m \neq n$ なら

(2) $$\dot{a}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{j=1}^{\infty} V_{mj}\, a_j(t)\, e^{i\frac{E_m - E_j}{\hbar}t} \cos\omega t$$

$$\simeq \frac{1}{i\hbar} V_{mn}\, e^{i\frac{E_m - E_n}{\hbar}t} \cos\omega t$$

$a_m(0) = 0$ より

(3) $$a_m(t) \simeq \frac{1}{i\hbar} V_{mn} \int_0^t ds\, e^{i\frac{E_m - E_n}{\hbar}s} \underbrace{\cos\omega s}_{= \frac{1}{2}\left(e^{i\omega s} + e^{-i\omega s}\right)}$$

$$= \frac{1}{2i\hbar} V_{mn} \left\{ \frac{e^{i\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} + \omega\right)t} - 1}{i\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} + \omega\right)} + \frac{e^{i\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} - \omega\right)t} - 1}{i\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} - \omega\right)} \right\}$$

5

(1) $m \neq n$

$$a_m(t) \simeq -\frac{V_{mn}}{2\hbar}\left\{\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n+\hbar\omega)t}-1}{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n+\hbar\omega)}+\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n-\hbar\omega)t}-1}{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n-\hbar\omega)}\right\}$$

どちらか一方のみが大きい。

$\omega \gg \frac{1}{t}$ とする。

$$\simeq -\frac{V_{mn}}{2\hbar}\frac{e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n\pm\hbar\omega)t}-1}{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n\pm\hbar\omega)}$$

ただし $\begin{cases} + & E_m < E_n \text{ のとき} \\ - & E_m > E_n \text{ のとき}\end{cases}$

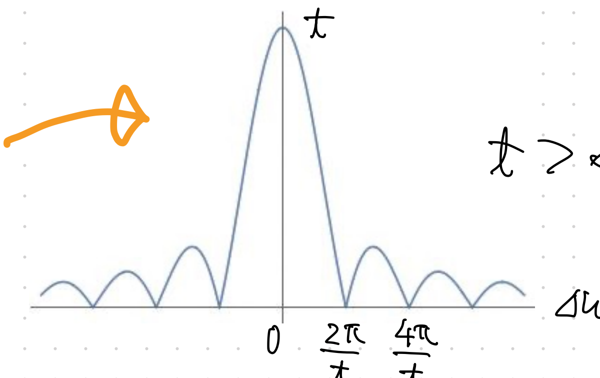
なぜか？

(2) $\cancel{|e^{i\theta}-1|^2=(e^{i\theta}-1)(e^{-i\theta}-1)=(e^{\frac{i\theta}{2}}-e^{-\frac{i\theta}{2}})(e^{-\frac{i\theta}{2}}-e^{\frac{i\theta}{2}})}$

$\cancel{=4\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^2}$ ~~より~~

不要
（はずかしい）

(3) $$\left|\frac{e^{i\Delta\omega t}-1}{\Delta\omega}\right|=\left|\frac{e^{i\frac{\Delta\omega}{2}t}-e^{-i\frac{\Delta\omega}{2}t}}{\Delta\omega}\right|=2\frac{\left|\sin\frac{\Delta\omega}{2}t\right|}{|\Delta\omega|}$$



$t > \infty$

$\Delta\omega = 0$ 近傍のみで大きい

▷ 遷移確率の表式

初期条件 $|\psi(0)\rangle = |\varphi_n\rangle$

(1) $P_{n\to m}(t) = |\langle\varphi_m|\psi(t)\rangle|^2 = |\alpha_m(t)|^2$

$$\simeq \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2}\left\{\frac{\sin\left(\frac{1}{2\hbar}(E_m-E_n\pm\hbar\omega)t\right)}{\frac{1}{\hbar}(E_m-E_n\pm\hbar\omega)}\right\}^2$$

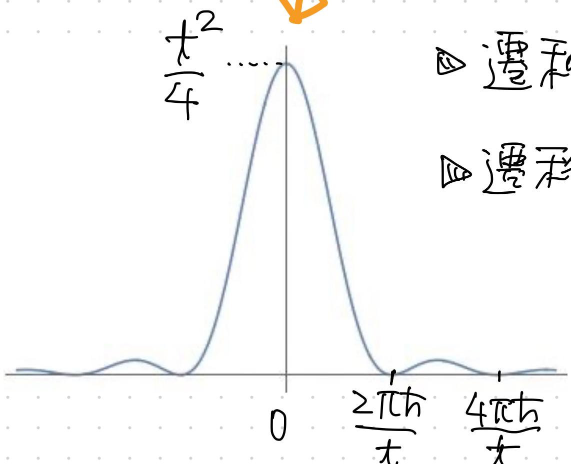
ただし $m\neq n$
$\left\{\begin{array}{ll} + & E_m<E_n \text{ のとき} \\ - & E_m>E_n \text{ のとき}\end{array}\right.$

▷ $|E_m-E_n|\simeq\hbar\omega$ のときに遷移がおきやすい。
エネルギー $\hbar\omega$ を吸収あるいは放出

▷ 遷移の強さをきめるのは $|V_{mn}|^2=\langle\varphi_m|\hat{V}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\hat{V}|\varphi_m\rangle$

▷ 遷移しやすいのは $\underbrace{|E_m-E_n\pm\hbar\omega|}_{=\Delta E}\lesssim\frac{h}{t}$ のとき

($\Delta E\, t\gtrsim h$ 不確定性原理っぽい)

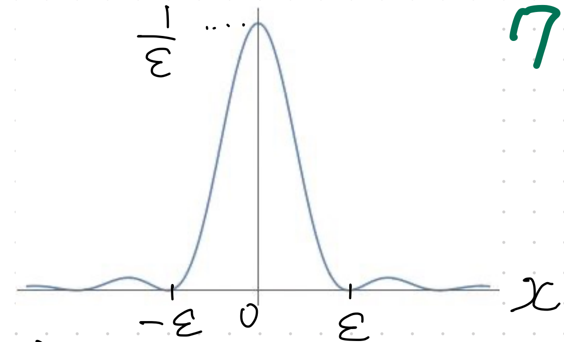


7

▷ Fermiの黄金律 (golden rule)

$\varepsilon > 0$ について

(1) $\delta_\varepsilon(x) := \dfrac{\varepsilon}{\pi^2}\left(\dfrac{\sin\left(\frac{\pi}{\varepsilon}x\right)}{x}\right)^2$



(2) $\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \delta_\varepsilon(x) = 1$ 　　$|x| \lesssim \varepsilon$ にほぼ集中

(3) $\delta_\varepsilon(x) \xrightarrow[\varepsilon \to 0]{} \delta(x)$ である

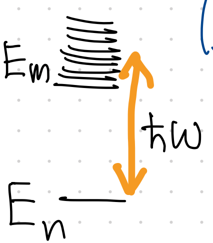
単に書き直しただけ ($\varepsilon = 2\pi\hbar/t \simeq h/t$)

P6-(1) ⟺ (4) $P_{n\to m}(t) \simeq |V_{mn}|^2 \dfrac{\pi t}{2\hbar}\, \delta_{h/t}(E_m - E_n \pm \hbar\omega)$

▷ $E_n \pm \hbar\omega$ の近辺に多くのよく似たエネルギー準位 　$|V_{mn}|^2 \simeq |V|^2$

どちらか..

n から、これらのいずれかに遷移する確率

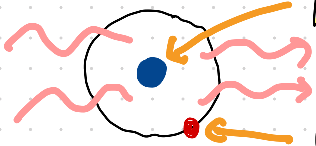


(5) $P_{n,\pm\hbar\omega} = \sum_m P_{n\to m}(t) \simeq |V|^2 \dfrac{\pi t}{2\hbar} \sum_m \delta_{h/t}(E_m - E_n \pm \hbar\omega)$

$\simeq |V|^2 \dfrac{\pi t}{2\hbar} \int dE\, \rho\, \delta(E - E_n \pm h\omega) = \dfrac{\pi}{2\hbar} |V|^2 \rho\, t$

エネルギー状態密度 　　単位時間あたりの遷移確率とされる。

§応用：原子による電磁波(光子)の吸収と放出



原子核(静止)

電子

原子

電磁波 ← 本来は光子だが、古典的な電磁波として扱う。

‖

▷ 時間的・空間的に振動する電場 + 磁場

空間的には一様と近似

$(\mathrm{H}$原子 $E_2-E_1 \simeq 10\,\mathrm{eV} \Rightarrow \lambda \sim 10^{-7}\,\mathrm{m} \gg$ 原子の大きさ $10^{-10}\,\mathrm{m})$

磁場 → 効果は小さいので無視

▷ 時間的に振動する一様電場 (1) $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos\omega t$

$\mathbf{E}_0$ ← 定ベクトル

電子の感じるポテンシャル (H原子の場合)

(2) $e\mathbf{E}_0 \cdot \hat{\mathbf{r}} \cos\omega t = \hat{V}$

$\hat{\mathbf{r}} = (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ 電子の位置演算子

▷光の吸収

電子のエネルギー固有状態 $|\varphi_n\rangle, |\varphi_m\rangle$ 　$E_n < E_m$ とする.

(1) $V_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle = \mathbb{E}_0 \cdot \underbrace{(e\langle \varphi_m | \hat{r} | \varphi_n \rangle)}_{-\mathbb{P}_{mn}}$

$\mathbb{P}_{mn}$ (電気分極の行列要素)

時刻0で $|\varphi_n\rangle$ にいた電子が 時刻 t に $|\varphi_m\rangle$ にみつかる確率 (P6-(1))

(2)
$$P_{n\to m}(t) \simeq \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2}\left(\frac{\sin\left(\frac{1}{2\hbar}(E_m - E_n - \hbar\omega)t\right)}{\frac{1}{\hbar}(E_m - E_n - \hbar\omega)}\right)^2$$
$$\simeq \frac{|\mathbb{E}_0 \cdot \mathbb{P}_{mn}|^2}{\hbar^2}\left(\frac{\sin\left(\frac{1}{2\hbar}(E_m - E_n - \hbar\omega)t\right)}{\frac{1}{\hbar}(E_m - E_n - \hbar\omega)}\right)^2$$

遷移 $n\to m$ がおきるのは主に $E_m \simeq E_n + \hbar\omega$ のとき ($\hbar\omega > 0$)

角振動数 ω の光子のエネルギー

(よく見る) いいかげんな図

$\boxed{\text{エネルギー } \hbar\omega \text{ の光子をひとつ吸収し 電子のエネルギーが } E_n \text{ から } E_m \text{ にあがった!}}$

(ただし ここでの電磁場は古典的な外場)

光の放出

電子のエネルギー固有状態 $|\varphi_n\rangle, |\varphi_m\rangle$　$E_n < E_m$ とする.

時刻0で$|\varphi_m\rangle$にいた電子が 時刻tに$|\varphi_n\rangle$にみつかる確率 (P6-(1))

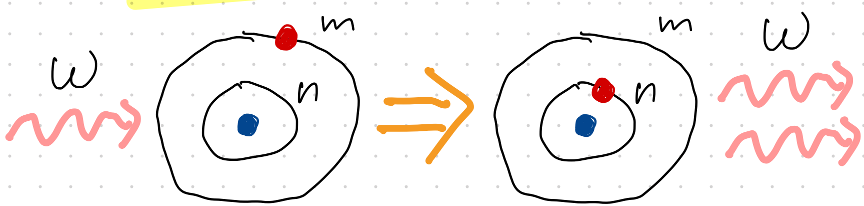
(1) $$P_{m\to n}(t) \simeq \frac{|E_0\cdot P_{nm}|^2}{\hbar^2}\left(\frac{\sin\left(\frac{1}{2\hbar}(E_n - E_m + \hbar\omega)t\right)}{\frac{1}{\hbar}(E_n - E_m + \hbar\omega)}\right)^2$$

ベクトルの各成分の複素共役.

(2) $$P_{nm} = -e\langle\varphi_m|\hat{r}|\varphi_n\rangle = -e\langle\varphi_n|\hat{r}|\varphi_m\rangle^* = P_{mn}^*$$ だから

(3) $$P_{m\to n}(t) = P_{n\to m}(t)$$ (この近似の範囲でのみ等号)

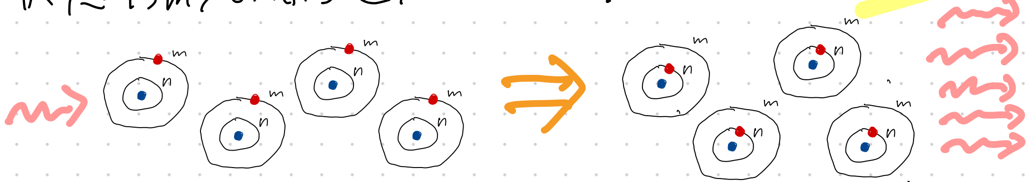
遷移 $m\to n$　電磁波の影響をうけて電磁波を放出　$\boxed{\text{誘導放出}}$



$\hbar\omega$の光子がひとつ入って
同じ$\hbar\omega$の光子が2つでてくる!

状態$|\varphi_m\rangle$の原子をたくさん用意

光子を増幅できる!



light amplification by stimulated emission of radiation

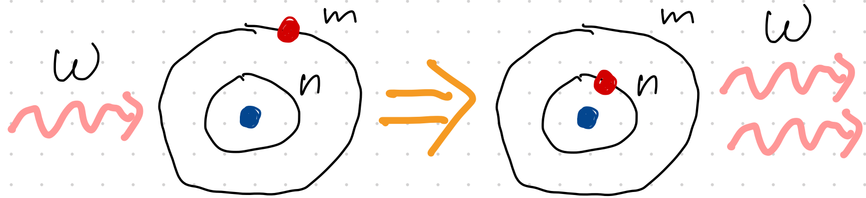
自然放出について

$E_n < E_m$　　　$E_m - E_n \simeq \hbar\omega$

吸収
$n \to m$

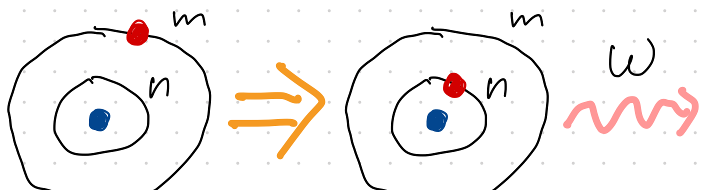
$P_{n\to m}(t)$
$\|$
$P_{m\to n}(t)$

誘導放出
$m \to n$



これら以外にもうひとつ

自然放出
$m \to n$



電子の量子力学 + 古典的電磁場 では記述できない

電磁場を量子力学的に扱う必要がある。→ (電磁場の「量子化」)

§ 周波数に分布のある電磁波の扱い。 不要

簡単のため $\mathbf{E}_0=(0,0,E_0)$ とすると $|\mathbf{E}_0\cdot\mathbf{P}_{mn}|^2=E_0^2|P_{mn}^{(z)}|^2$

電磁場のエネルギー密度 $u=\frac{\varepsilon_0}{2}E_0^2$ を使うと p9-(2) は

(1) $$P_{n\to m}(t)\simeq\frac{2u|P_{mn}^{(z)}|^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\left(\frac{\sin\left[\frac{1}{2\hbar}(E_m-E_n-\hbar\omega)\right]}{\frac{1}{\hbar}(E_m-E_n-\hbar\omega)}\right)^2$$

p7-(1)

$$=\frac{\pi|P_{mn}^{(z)}|^2}{\varepsilon_0\hbar}ut\,\delta_{h/t}(E_m-E_n-\hbar\omega)$$

$\omega\sim\omega+\Delta\omega$ の電磁波の
エネルギーみつど
$\rho(\omega)\Delta\omega$

- 電磁波が様々な角振動数の成分の集まり　エネルギー密度の分布 $\rho(\omega)$
- 異った角振動数成分による遷移は独立.　$u\to\rho(\omega)\,d\omega$

(2) $$\overline{P_{n\to m}(t)}\simeq\int d\omega\,\frac{\pi|P_{mn}^{(z)}|^2}{\varepsilon_0\hbar}\rho(\omega)\,t\,\delta_{h/t}(E_m-E_n-\hbar\omega)$$

遷移確率

$$\simeq\frac{\pi|P_{mn}^{(z)}|^2}{\varepsilon_0\hbar^2}\rho(\omega_{mn})\,t\qquad\omega_{mn}=\frac{1}{\hbar}(E_m-E_n)$$

$\mathbb{E}_0 = (0, 0, E_0)$ のとき

不要

(1) $\overline{P_{n\to m}(t)} \simeq \dfrac{\pi |\mathbb{P}_{mn}^{(z)}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \rho(\omega_{mn}) t$　　$\omega_{mn} = \dfrac{1}{\hbar}(E_m - E_n)$

この結果を電磁波の方向と偏光方向について等方的に平均すると
(計算は略)

(2) $\overline{P_{n\to m}(t)} \simeq \dfrac{\pi |\mathbb{P}_{mn}|^2}{3 \varepsilon_0 \hbar^2} \rho(\omega_{mn}) t$　　($E_n > E_m$でも同じ)

(3) $\mathbb{P}_{mn} = e \langle \varphi_m | \hat{r} | \varphi_n \rangle$

遷移確率は t に比例!

単位時間あたりの遷移確率とみなされる.

§ 選択則

H原子の場合 → 一般化もできる

電子のエネルギー固有状態 $|\psi_{n,l,m}\rangle$

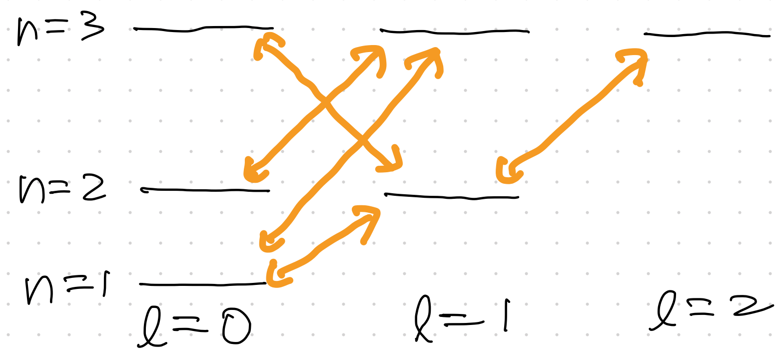
$(n,l,m) \to (n',l',m')$ の遷移の大きさを決めるのは

行列要素 $\langle\psi_{n',l',m'}|\hat{V}|\psi_{n,l,m}\rangle$　　$\hat{V} = e\mathbb{E}_0 \cdot \hat{r}$

選択則

$$\boxed{\begin{array}{l} m'-m = 0, \pm 1 \text{ 以外では } \langle\psi_{n',l',m'}|\hat{V}|\psi_{n,l,m}\rangle = 0 \\ l'-l = \pm 1 \text{ 以外では } \langle\psi_{n',l',m'}|\hat{V}|\psi_{n,l,m}\rangle = 0 \end{array}}$$

計算しないでも必ずゼロになる成分がわかる！



これ以外の遷移はない！

△ 選択則の導出（mの方だけ）　$|\psi_{n,l,m}\rangle \to |n,l,m\rangle$

(1) $[\hat{L}_z, \hat{z}] = 0$ より

(2) $0 = \langle n', l', m' | (\hat{L}_z \hat{z} - \hat{z}\hat{L}_z) | n, l, m\rangle = (m'-m)\hbar \langle n', l', m' | \hat{z} | n, l, m\rangle$

(3) $m' \neq m$ なら $\langle n', l', m' | \hat{z} | n, l, m\rangle = 0$

(4) $[\hat{L}_z, \hat{x}] = i\hbar \hat{y}$ より

(5) $(m'-m)\hbar \langle n', l', m' | \hat{x} | n, l, m\rangle = i\hbar \langle n', l', m' | \hat{y} | n, l, m\rangle$

(6) $[\hat{L}_z, \hat{y}] = -i\hbar \hat{x}$ より

(7) $(m'-m)\hbar \langle n', l', m' | \hat{y} | n, l, m\rangle = -i\hbar \langle n', l', m' | \hat{x} | n, l, m\rangle$

(5)と(7) $\Rightarrow$ (8) $(m'-m)^2 \langle n', l', m' | \hat{x} | n, l, m\rangle = \langle n', l', m' | \hat{x} | n, l, m\rangle$

(9) $(m'-m)^2 \neq 1$ なら $\langle n', l', m' | \hat{x} | n, l, m\rangle = 0$

(5)より
(10) $(m'-m)^2 \neq 1$ なら $\langle n', l', m' | \hat{y} | n, l, m\rangle = 0$