

電子と電磁場(光)との相互作用

電磁気学のマックスウェル方程式

電磁場中の荷電粒子のハミルトニアン

磁場中の電子に対するゼーマン効果

電子と電磁場(光)の相互作用(摂動的取り扱い)

電磁場の方程式におけるゲージ変換とその不定性

量子状態 i から j への光の放出/吸収過程における1次の摂動近似

電磁的遷移の行列要素と選択則

電磁気学のマクスウェル方程式

マクスウェル方程式(真空中)の微分形

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0},$$

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{B} = 0,$$

$$\vec{\nabla} \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

$$\vec{\nabla} \times \mathbf{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{j},$$

\mathbf{E} 電場(ベクトル)

\mathbf{B} 磁場、磁束密度(ベクトル)

\mathbf{j} 電流密度(ベクトル)

電場に対するガウスの法則

(電荷は電気力線の源)

磁場に対するガウスの法則

(磁力線は閉じている)

ファラデーの電磁誘導の法則

(磁束密度の時間変化率に比例し、
変化を妨げる向きに、誘導電場が発生)

アンペールマクスウェルの法則

ϵ_0 真空の誘電率

μ_0 真空の透磁率

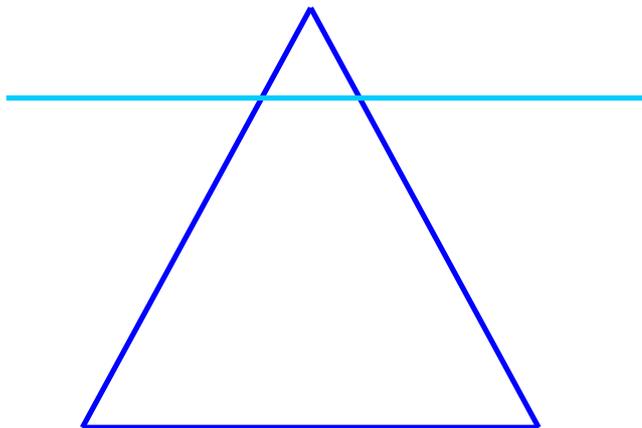
スカラー・ポテンシャルとベクトル・ポテンシャルの導入

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}$$

静電場 誘導電場

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

電場 E 、磁場 B よりもスカラー・ポテンシャル ϕ 、
ベクトル・ポテンシャル \mathbf{A} がより基本的な物理量



氷山の一角としての電場、磁場

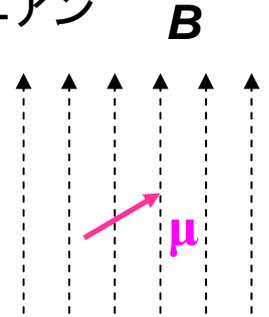
氷山全体としてのスカラー・ポテンシャル、
ベクトル・ポテンシャル

電磁場中の荷電粒子の古典ハミルトニアン

電荷 q 、質量 m の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ をもつ荷電粒子の運動量 \mathbf{p} 、
 静電ポテンシャル ϕ 、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} の中のハミルトニアン

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

$$= \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi - \boldsymbol{\mu} \cdot (\nabla \times \mathbf{A})$$



$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

静電場 誘導電場

←-----ハミルトン方程式

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

ローレンツ力

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \quad \frac{dp_y}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial y}, \quad \frac{dp_z}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial z};$$

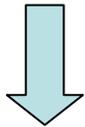
$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \quad \frac{dy}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_y}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_z}$$

磁場中の電子に対するゼーマン効果

古典ハミルトニアン の 量子化

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}})^2 - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} + \frac{e}{m} \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{B}} \quad \hat{\mathbf{A}} = \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\approx \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e}{2m} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} + \frac{e}{m} \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{B}} \quad \hat{\boldsymbol{\mu}} \cong \frac{-e}{m} \hat{\mathbf{s}}$$



$\hat{\mathbf{A}}^2$ 無視

電子の磁気モーメントはスピン自由度からの寄与が圧倒的である

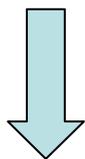
$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

$$\hat{H}_0 \equiv \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r}, \quad \text{無摂動ハミルトニアン}$$

$$\hat{V} \equiv \frac{e}{2m} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{e}{m} \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{B}}, \quad \text{摂動ハミルトニアン}$$

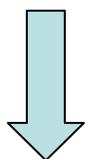
$$\mathbf{B} = (0, 0, B), \quad B: \text{一定}$$

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \quad \frac{1}{2} \hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad \vec{\ell} \equiv \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (\text{軌道角運動量演算子})$$



摂動ハミルトニアン

$$\hat{V} = \frac{\mu_B \cdot B}{\hbar} (\hat{\ell}_z + 2\hat{s}_z); \quad \mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m} \quad (\text{ボア磁子})$$



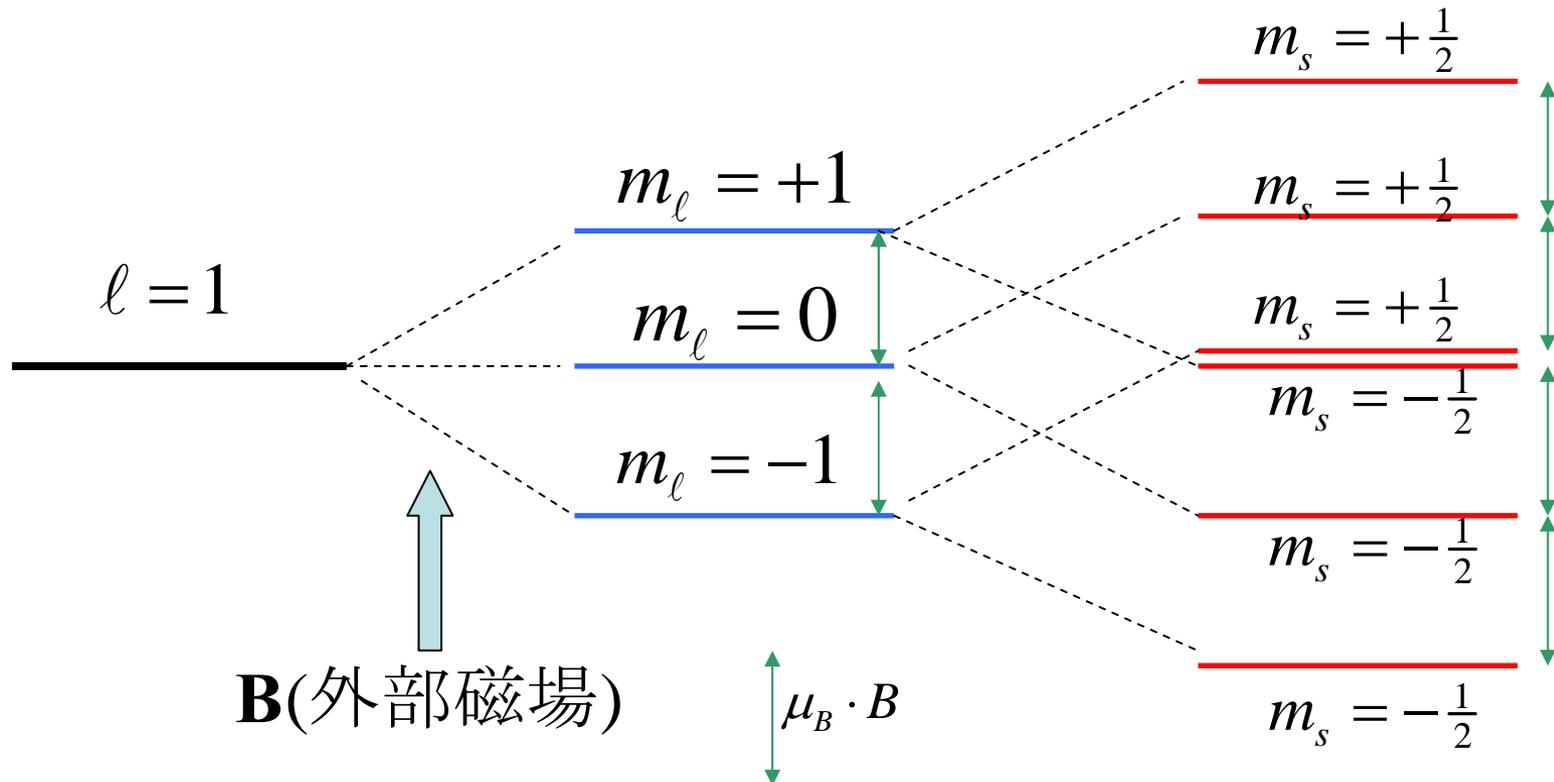
水素原子の量子状態 動径 角度 スピン

$$\langle \mathbf{r} | n\ell m_\ell m_s \rangle = \phi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \cdot \chi_{m_s}$$

1次の摂動エネルギー

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &\equiv \langle n\ell m_\ell m_s | \hat{V} | n\ell m_\ell m_s \rangle \\ &= \mu_B \cdot B (m_\ell + 2m_s) \end{aligned}$$

P状態 $l = 1$ のゼーマン効果 (ゼーマン分裂) Zeemann effect



電子と電磁場(光)の相互作用(摂動的取り扱い)

電子のスピン(磁気モーメント)を無視すると

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

$$\approx \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e}{2m} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - e\phi$$

\mathbf{A}^2 を無視

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar$$

$$\begin{aligned} \rightarrow [\hat{\mathbf{r}}^2, \hat{\mathbf{p}}] &= \hat{\mathbf{r}}^2 \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}}^2 = \hat{\mathbf{r}} \{ [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] + \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}} \} - \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}}^2 \\ &= i\hbar \hat{\mathbf{r}} + \{ [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] + \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}} \} \hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}}^2 = 2i\hbar \hat{\mathbf{r}} \end{aligned}$$

$$\rightarrow [\hat{\mathbf{r}}^n, \hat{\mathbf{p}}] = n i\hbar \hat{\mathbf{r}}^{n-1}$$

$$\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) \rightarrow [\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t), \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t)$$

$$\rightarrow \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) = \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t)$$

電磁場の方程式におけるゲージ変換とその不定性

ポテンシャルの従う方程式(一般)

$$-\nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) + \Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial(\nabla \phi)}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{j}, \quad (\text{真空: } \phi = 0, \mathbf{j} = 0)$$

クーロン・ゲージ $\nabla \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) = 0$ を採用すると

$$\Delta \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t)}{\partial t^2} = 0$$

$\rightarrow \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{h.c.}$ ベクトル・ポテンシャルの平面波展開

$$\Rightarrow \hat{H} \approx \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e}{m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - e\phi$$

$$= \hat{H}_0 + \hat{V}(t);$$

$$\hat{H}_0 \equiv \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 - e\phi \quad (\text{無摂動ハミルトニアン})$$

$$\hat{V}(t) \equiv \frac{e}{m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (\text{時間依存摂動ハミルトニアン})$$

周期的に変化する摂動

量子状態から*j*への光の放出/吸収過程における1次の摂動近似

無摂動状態

摂動状態

$$\psi_i^{(0)}(x, t) \rightarrow \Psi_i(x, t) \approx \sum_j C_{ji}^{(1)}(t) \psi_j^{(0)}(x, t)$$

放出 : $C_{ji}^{(1)}(t) = \langle j | V(t) | i \rangle \frac{1 - \exp[i(\omega_{ji} - \omega)t]}{\hbar(\omega_{ji} - \omega)} ; \hbar\omega_{ji} \equiv E_j^{(0)} - E_i^{(0)},$

$$\langle j | V(t) | i \rangle \equiv -\frac{ie\hbar}{m} \int \psi_j^{(0)*}(x, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{A}_0 \cdot \nabla \psi_i^{(0)}(x, t) d\mathbf{r}$$

吸収 : $C_{ji}^{(1)}(t) = \langle i | V(t) | j \rangle^* \frac{1 - \exp[i(\omega_{ji} + \omega)t]}{\hbar(\omega_{ji} + \omega)} ;$

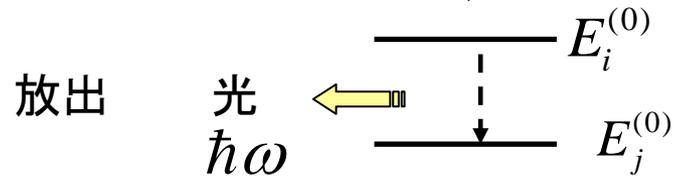
$$\langle i | V(t) | j \rangle^* \equiv \frac{ie\hbar}{m} \int \psi_j^{(0)*}(x, t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{A}_0^* \cdot \nabla \psi_i^{(0)}(x, t) d\mathbf{r}$$

(1) 離散的状态への遷移

特定のエネルギー ($\hbar\omega$) をもつ光子 (フォトン) が関与する遷移確率 ($i \rightarrow j$)

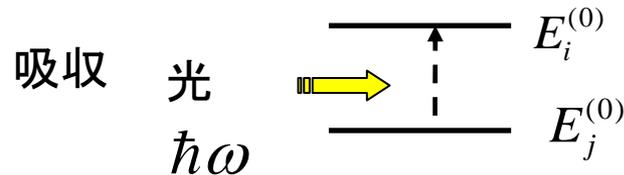
放出

$$w_{i \rightarrow j}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \left| \int \psi_j^{(0)*}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{A}_0^* \cdot \nabla \psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right| \delta(E_i^{(0)} - E_j^{(0)} - \hbar\omega)$$



吸収

$$w_{i \rightarrow j}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \left| \int \psi_j^{(0)*}(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{A}_0 \cdot \nabla \psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right| \delta(E_i^{(0)} - E_j^{(0)} + \hbar\omega)$$



(2) 連続的状态への遷移;

ある波数領域 $k = |\mathbf{k}| = \omega/c; (k, k + dk)$ の光子が関与する
遷移確率 ($i \rightarrow j$)

$$W_{i \rightarrow j}(\omega) \equiv \sum_{dk} w_{i \rightarrow j}(\omega)$$

光子の取り得る状態数: 体積 $V=L^3$ 内の「自由粒子」の取りうる状態数

「自由粒子」=長さ L の周期的境界条件の下の自由粒子

$$\mathbf{k}\text{空間}: (k_x, k_y, k_z) \rightarrow \left(\frac{2\pi}{L}n_x, \frac{2\pi}{L}n_y, \frac{2\pi}{L}n_z\right); n_{x,y,z} = 0, 1, 2, \dots$$

$$\longrightarrow \frac{(2\pi)^3}{V} \text{あたり1個} \longrightarrow \mathbf{k}\text{空間の単位体積あたり} \frac{V}{(2\pi)^3} \text{個}$$

\mathbf{k} 空間の体積要素 $= k^2 dk d\Omega_k$ ($d\Omega_k \equiv \sin \theta_k d\theta_k d\varphi_k$) の中には

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \times k^2 dk d\Omega_k$$

だけの「点」(=可能な状態)が含まれる。

座標空間(実空間)における単位体積あたりの量子数 $\frac{k^2 dk d\Omega_k}{(2\pi)^3}$
 状態和を状態に関する積分に置き換える

$$\sum_{dk} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint k^2 dk d\Omega_k$$

変数変換 $k = \frac{\omega}{c} \rightarrow k^2 dk d\Omega_k = \frac{\omega^2}{c^3} d\omega d\Omega_k$

状態密度 $g(E) \leftarrow$ エネルギー幅 $(E, E + dE)$ 内にある状態数 $dN = g(E) dE$

$$\begin{aligned} g(E) dE &= \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint k^2 dk d\Omega_k \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^3} \frac{dE}{\hbar} \int d\Omega_k = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{\hbar c^3} dE \end{aligned}$$

電子のとりうる状態が離散的な場合、とりうる光子の状態についての積分はエネルギー保存則を満たさず

$$\hbar\omega_{ji} = E_j^{(0)} - E_i^{(0)} \rightarrow \delta(E_j^{(0)} - E_i^{(0)} - \hbar\omega_{ji}); \text{吸収の場合}$$

ある波数領域 $k = |\mathbf{k}| = \omega/c; (k, k + dk)$ の光子が関与する

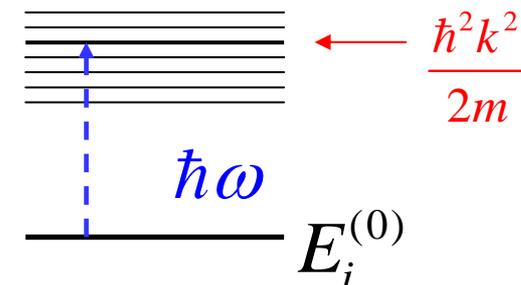
遷移確率 ($i \rightarrow j$)

$$W_{i \rightarrow j}(\omega) \equiv \sum_{dk} w_{i \rightarrow j}(\omega)$$



$$W_{i \rightarrow j}(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3 c^3} \times 2\pi \times \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \omega_{ji}^2 \int d\Omega_k \\ \times \left| \int \psi_j^{(0)*}(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{A}_0 \cdot \nabla \psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right|^2$$

(3) 電子のエネルギーが連続的な値をとる状態への遷移を、特定の ω をもつ光子で観測する場合、電子の波数空間において積分を行う。

$$E_i^{(0)} + \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_i^{(0)} + \hbar\omega)} = k$$


$$\rightarrow dk = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_i^{(0)} + \hbar\omega)}^{-1/2} \times d\omega \times \hbar$$

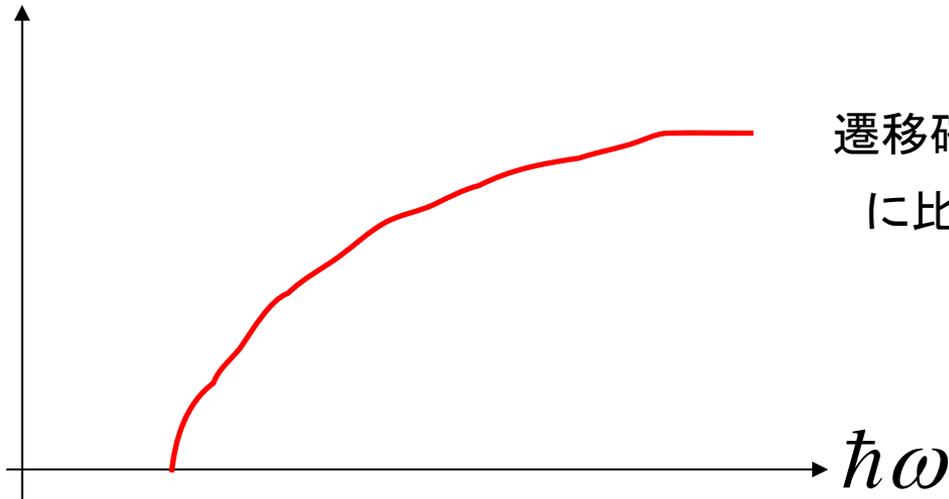
行列要素の k 依存性を無視して、次の終状態密度を用いる

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^3} \int k^2 dk d\Omega_k \cdot \delta(E_i^{(0)} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar\omega) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \times 4\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_i^{(0)} + \hbar\omega} \times \frac{1}{2} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_i^{(0)} + \hbar\omega} \end{aligned}$$

遷移確率の光子エネルギー依存性

$$W_{i \rightarrow j}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \times \left(\frac{e}{m}\right)^2 \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \times \left| \int \psi_j^{(0)*}(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{A}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}} \psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right|^2$$
$$\times \sqrt{\hbar\omega + E_i^{(0)}} \quad \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

$W_{i \rightarrow j}(\omega)$



遷移確率は(行列要素)²×(終状態密度)
に比例する

電磁的遷移の行列要素と選択則

長波長近似: 通常、問題にする電子の波動関数の広がり(ボア半径)は電磁波も波長 $\lambda (=2\pi/k)$ よりも十分小さい

$$\text{ボア半径 } a_B \approx 0.5\text{\AA} = 0.5 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{可視光の波長 } \lambda \approx 10^{-7} \text{ m} = \frac{2\pi}{k}$$

$$\implies \exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\pm i)^n}{n!} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^n \approx 1 + 10^{-3} + \dots \approx 1$$

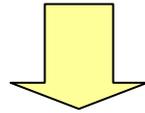
\mathbf{A}_0 の向きの単位ベクトルを \mathbf{e}_E とする $\implies \mathbf{A}_0 = A_0 \mathbf{e}_E$

計算すべき行列要素

$$\begin{aligned} & \int \psi_j^{(0)*}(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{A}_0 \cdot \hat{\mathbf{p}} \psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ & \cong A_0 \mathbf{e}_E \cdot \int \psi_j^{(0)*}(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ & \equiv A_0 \mathbf{e}_E \cdot \langle \psi_j^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(0)} \rangle; \end{aligned}$$

$$\iint \sin \theta d\theta d\varphi \cdot Y_{\ell_j m_j}^*(\theta, \varphi) Y_{1\mu}(\theta, \varphi) Y_{\ell_i m_i}(\theta, \varphi)$$

$$= \sqrt{\frac{(2\ell_i + 1)(2 \cdot 1 + 1)}{4\pi(2\ell_j + 1)}} \times \langle \ell_i 0 1, 0 | \ell_j 0 \rangle \langle \ell_i m_i 1, \mu | \ell_j m_j \rangle$$



次の条件(角運動量の量子数保存)を満たす状態間の遷移のみが可能

$$\ell_j = \ell_i, \ell_i \pm 1$$

$$m_j = m_i + \mu$$